WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C07D 209/96, A01N 43/08, 43/10, 43/12, 43/36, 43/42, C07D 207/40, 491/10, 309/28, 307/24, 307/94, 333/50, C07C 49/733, 49/88, 49/747

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/48869

A1 (43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

30. September 1999 (30.09.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/01787

DE

(22) Internationales Anmeldedatum:

18. März 1999 (18.03.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 13 354.5

26. März 1998 (26.03.98)

000 Vinhedo, SP (BR). MYERS, Randy, Allen [US/DE]; Heltorfer Mark 47, D-40489 Düsseldorf (DE).

DOLLINGER, Markus [DE/US]; 13210 Knox, Overland

Park, KS 66213 (US). WETCHOLOWSKY, Ingo [DE/BR]; Cond. Estancia Marambaia, Rua Avare 500, CEP-13 280

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LIEB, Folker [DE/DE]; Alfred-Kubin-Strasse 1, D-51375 Leverkusen (DE). FISCHER, Reiner [DE/DE]; Nelly-Sachs-Strasse 23, D-40789 Monheim (DE). GRAFF, Alan [DE/DE]; Gerstenkamp 19, D-51061 Köln (DE). SCHNEIDER, Udo [DE/DE]; Moltkestrasse 12, D-51373 Leverkusen (DE). BRETSCHNEIDER, Thomas [DE/DE]; Talstrasse 29 b, D-53797 Lohmar (DE). ERDELEN, Christoph [DE/DE]; Unterbüscherhof 15, D-42799 Leichlingen (DE), ANDER-SCH, Wolfram [DE/DE]; Schlodderdicherweg 77, D-51469 Bergisch Gladbach (DE). DREWES, Mark, Wilhelm [DE/DE]; Goethestrasse 38, D-40764 Langenfeld (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: AKTIENGE-BAYER SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

- (54) Title: ARYL PHENYL SUBSTITUTED CYCLIC KETOENOLS
- (54) Bezeichnung: ARYLPHENYLSUBSTITUIERTE CYCLISCHE KETOENOLE

(57) Abstract

The invention relates to new aryl phenyl substituted οf formula ketoenols (I), where X is halogen, alkyl, alkoxy, alkenyloxy, alkylthio, alkyl sulfinyl, alkyl sulfonyl, halogen alkyl, halogen alkoxy, halogen alkenyloxy, nitro, cyano or possibly substituted phenyl, phenoxy, phenylthio, phenyl alkoxy or phenyl alkylthio; Z is possibly substituted cycloalkyl, aryl or hetaryl; W and Z independently of each other are hydrogen, halogen, alkyl, alkoxy, alkenyloxy, halogen alkyl, halogen alkoxy, halogen alkenyloxy, nitro or cyano; and CKE is one of groups (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7) or (8), where

A, B, D, G and Q1 to Q6 have the meanings assigned in the description. The invention also relates to several methods for producing said ketoenols and to their use as pest control agents and herbicides.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue arylphenylsubstituierte cyclische Ketoenole der Formel (I), in welcher X für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkylsulfinyl, Alkylsulfinyl, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylalkoxy oder Phenylalkylthio steht, Z für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht, W und Z unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Halogenalkoxy, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro oder Cyano steht, CKE für eine der Gruppen (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7) oder (8) steht, worin A, B, D, G und Q¹ bis Q⁶ die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 99/48869 PCT/EP99/01787

Arylphenylsubstituierte cyclische Ketoenole

Die vorliegende Erfindung betrifft neue arylphenylsubstituierte cyclische Ketoenole, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide.

Von 3-Acyl-pyrrolidin-2,4-dionen sind pharmazeutische Eigenschaften vorbeschrieben (S. Suzuki et al. Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Weiterhin wurden N-Phenylpyrrolidin-2,4-dione von R. Schmierer und H. Mildenberger (Liebigs Ann. Chem. 1985, 1095) synthetisiert. Eine biologische Wirksamkeit dieser Verbindungen wurde nicht beschrieben.

In EP-A-0 262 399 und GB-A-2 266 888 werden ähnlich strukturierte Verbindungen (3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione) offenbart, von denen jedoch keine herbizide, insektizide oder akarizide Wirkung bekannt geworden ist. Bekannt mit herbizider, insektizider oder akarizider Wirkung sind unsubstituierte, bicyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-355 599 und EP-415 211) sowie substituierte monocyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-377 893 und EP-442 077).

20

25

30

5

10

15

Weiterhin bekannt sind polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-442 073) sowie 1H-Arylpyrrolidin-dion-Derivate (EP-456 063, EP-521 334, EP-596 298, EP-613 884, EP-613 885, WO 94/01 997, WO 95/26 954, WO 95/20 572, EP-A-0 668 267, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243 und WO 97/36 868, DE-19 716 591).

Es ist bekannt, daß bestimmte substituierte Δ^3 -Dihydrofuran-2-on-Derivate herbizide Eigenschaften besitzen (vgl. DE-A-4 014 420). Die Synthese der als Ausgangsverbindungen verwendeten Tetronsäurederivate (wie z.B. 3-(2-Methyl-phenyl)-4-hydroxy-5-(4-fluorphenyl)- Δ^3 -dihydrofuranon-(2)) ist ebenfalls in DE-A-4 014 420 beschrieben. Ähnlich strukturierte Verbindungen ohne Angabe einer insektiziden

5

10

15

20

25

30

und/oder akariziden Wirksamkeit sind aus der Publikation Campbell et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1985, (8) 1567-76 bekannt. Weiterhin sind 3-Aryl- Δ^3 -dihydrofuranon-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften aus EP-A-528 156, EP-A-0 647 637, WO 95/26 345, WO 96/20 196, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243 und WO 97/36 868, DE 19 716 591 bekannt. Auch 3-Aryl- Δ^3 -dihydrothiphen-on-Derivate sind bekannt (WO 95/26 345, 96/25 395, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, DE 19 716 591).

Aus der Literatur sind ferner bestimmte 3H-Pyrazol-3-on-Derivate, wie beispiels-weise 1,2-Diethyl-1,2-dihydro-5-hydroxy-4-phenyl-3H-pyrazol-3-on oder {[5-Oxo-1,2-diphenyl-4-(p-sulfophenyl)-3-pyrazolin-3-yl]-oxy}-dinatriumsalz oder p-(3-Hydroxy-5-oxo-1,2-diphenyl-3-pyrazolin-4-yl)-benzolsulfonsäure bekannt (vgl. J. Heterocycl. Chem., 25(5), 1301-1305, 1988 oder J. Heterocycl. Chem., 25(5), 1307-1310, 1988 oder Zh. Obshch. Khim., 34(7), 2397-2402, 1964). Eine biologische Wirkung dieser Verbindungen wird aber nicht beschrieben.

Weiterhin ist bekannt, daß das Trinatriumsalz der 4,4',4"-(5-Hydroxy-3-oxo-1H-pyrazol-1,2,4(3H)-triyl)-tris-benzolsulfonsäure pharmakologische Eigenschaften besitzt (vgl. Farmakol. Toksikol. (Moscow), 38(2), 180-186, 1976). Seine Verwendung im Pflanzenschutz ist aber nicht bekannt.

Außerdem sind in EP-508 126 und in WO 92/16 510, WO 96/21 652 4-Arylpyrazolidin-3,5-dion-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften beschrieben. Zudem wurden 4-Arylpyrazolidine bekannt, von denen fungizide Eigenschaften beschrieben wurden (WO 96/36 229, WO 96/36 615, WO 96/36 616, WO 96/36 633).

Bestimmte, im Phenylring unsubstituierte Phenyl-pyron-Derivate sind bereits bekannt geworden (vgl. A.M. Chirazi, T. Kappe und E. Ziegler, Arch. Pharm. 309, 558 (1976) und K.-H. Boltze und K. Heidenbluth, Chem. Ber. 91, 2849), wobei für diese Verbindungen eine mögliche Verwendbarkeit als Schädlingsbekämpfungs-

WO 99/48869

- 3 -

mittel nicht angegeben wird. Im Phenylring substituierte Phenyl-pyron-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften sind in EP-A-588 137, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/16 436, WO 97/19 941 und WO 97/36 868, DE-19 716 591 beschrieben.

5

10

15

Bestimmte, im Phenylring unsubstituierte 5-Phenyl-1,3-thiazin-Derivate sind bereits bekannt geworden (vgl. E. Ziegler und E. Steiner, Monatsh. 95, 147 (1964), R. Ketcham, T. Kappe und E. Ziegler, J. Heterocycl. Chem. 10, 223 (1973)), wobei für diese Verbindungen eine mögliche Anwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel nicht angegeben wird. Im Phenylring substituierte 5-Phenyl-1,3-thiazin-Derivate mit herbizider, akarizider und insektizider Wirkung sind in WO 94/14 785, WO 96/02 539, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/02 243, WO 97/36 868 beschrieben.

aka
4 52
97/
5,520 Tet

Es ist bekannt, daß bestimmte substituierte 2-Arylcyclopentandione herbizide und akarizide Eigenschaften besitzen (vgl. z.B. US-4 283 348; 4 338 122; 4 436 666; 4 526 723; 4 551 547; 4 632 698; WO 96/01 798; WO 96/03 366 sowie WO 97/14 667). Außerdem sind ähnlich substituierte Verbindungen bekannt; 3-Hydroxy-5,5-dimethyl-2-phenylcyclopent-2-en-1-on aus der Publikation Micklefield et al., Tetrahedron, (1992), 7519-26 sowie der Naturstoff Involutin (-)-cis-5-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,4-dihydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)-cyclopent-2-en-one aus der Publikation Edwards et al., J. Chem. Soc. S, (1967), 405-9. Eine insektizide oder akarizide Wirkung wird nicht beschrieben. Außerdem ist 2-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,3-indandion aus der Publikation J. Economic Entomology, 66, (1973), 584 und der Offenlegungsschrift DE-2 361 084 bekannt, mit Angabe von herbiziden und akariziden Wirkungen.

25

30

Es ist bekannt, daß bestimmte substituierte 2-Arylcyclohexandione herbizide und akarizide Eigenschaften besitzen (US-4 175 135, 4 209 432, 4 256 657, 4 256 658, 4 256 659, 4 257 858, 4 283 348, 4 303 669, 4 351 666, 4 409 153, 4 436 666,

WO 99/48869 PCT/EP99/01787

4 526 723, 4 613 617, 4 659 372, DE-2 813 341, sowie Wheeler, T.N., J. Org. Chem. 44, 4906 (1979)).

Die Wirksamkeit und Wirkungsbreite dieser Verbindungen ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und Konzentrationen nicht immer völlig zufriedenstellend. Weiterhin ist die Pflanzenverträglichkeit dieser Verbindungen nicht immer ausreichend.

Es wurden nun neue Verbindungen der Formel (I)

10

15

5

in welcher

- X für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylalkoxy oder Phenylalkylthio steht,
- Z für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht,
- W und Y unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro oder Cyano stehen,

CKE für eine der Gruppen

A
$$Q^1$$
 Q^2 Q^3 Q^4 Q^6 Q^6 Q^6 Q^8 Q^8 Q^8 Q^8

worin

5

10

- A für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls mindestens ein Ringatom durch ein Heteroatom ersetzt ist, oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl, Arylalkyl oder Hetaryl steht,
- В
 - Für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht, oder

WO 99/48869 PCT/EP99/01787

5	A und	B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,
	D	für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der
		Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkyl-
10		thioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Cycloalkyl, in welchem gege-
10		benenfalls eines oder mehrere Ringglieder durch Heteroatome ersetzt
		sind, Arylalkyl, Aryl, Hetarylalkyl oder Hetaryl steht oder
	A und	D gemeinsam mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein (im
15		Falle CKE = (4) weiteres) Heteroatom enthaltenden, im A,D-Teil
		unsubstituierten oder substituierten Ring stehen, bzw.
20	A und	Q ¹ gemeinsam für jeweils gegebenenfalls durch jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Hydroxy, Alkoxy, Alkylthio, Cycloalkyl, Benzyloxy oder Aryl substituiertes Alkandiyl oder Alkendiyl stehen oder
	Q^1	für Wasserstoff oder Alkyl steht,
25	Q ² , Q	⁴ , Q ⁵ und Q ⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,
30	Q ³	für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl (worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist) oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, oder
, u		Suturenes frenyl Stent, oger

Q³ und Q⁴ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Ring stehen,

5 G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

steht,

10 worin

15

20

25

- E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl, das durch mindestens ein Heteroatom unterbrochen sein kann, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht,

- 8 -

 R^2 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl. Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

5

R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen und

10

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen Ring stehen.

15

20 Die Verbindungen der Formel (I) können, auch in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische, in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen, die gegebenenfalls in üblicher Art und Weise getrennt werden können. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische, deren Herstellung und Verwendung sowie diese enthaltende 25 Mittel sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Im folgenden wird der Einfachheit halber jedoch stets von Verbindungen der Formel (I) gesprochen, obwohl sowohl die reinen Verbindungen als gegebenenfalls auch Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an isomeren Verbindungen gemeint sind.

30

Unter Einbeziehung der Bedeutungen (1) bis (8) der Gruppe CKE ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-1) bis (I-8):

5 worin

A, B, D, G, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-1-a) bis (I-1-g), wenn CKE für die Gruppe (1) steht,

(I-1-c):

(I-1-e):

(I-1-g):

worin

(I-1-d):

(I-1-f):

A, B, D, E, L, M, W, X, Y, Z, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-2-a) bis (I-2-g), wenn CKE für die Gruppe (2) steht,

5

$$\begin{array}{c|c} A & OH_X \\ \hline O & W & Z \\ \end{array}$$

(I-2-b):

$$R^1$$
 A
 O
 X
 Y
 O
 O
 W
 Z

$$\begin{array}{c|c}
 & L \\
 & II \\
 & O - C - M - R^2 \\
 & X \\
 & O W Z
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & L & R^4 \\
 & O-P \\
 & X & R^5 \\
 & O & W & Z
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
A & X \\
O & X \\
O & X
\end{array}$$

(1-2-g):

$$\begin{array}{c|c}
 & L \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\$$

worin

A, B, E, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-3-a) bis (I-3-g), wenn CKE für die Gruppe (3) steht,

(I-3-a):

10

(I-3-b):

$$R^1$$
 A
 O
 X
 B
 A
 O
 X
 Z
 Y

(I-3-c):

$$\begin{array}{c|c} L & \\ O - C - M - R^2 \\ X & \\ S - O & X \end{array}$$

(I-3-d):

(I-3-e):

$$\begin{array}{c|c}
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\$$

(I-3-f):

$$\begin{array}{c|c}
 & O-E \\
 & X \\
 & X \\
 & Y \\
 & O W Z
\end{array}$$

(I-3-g):

$$\begin{array}{c|c}
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\$$

worin

5

A, B, E, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutung besitzen.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-4-a) bis (I-4-g), wenn CKE für die Gruppe (4) steht,

(I-4-a):

(I-4-b):

(I-4-c):

(I-4-d):

(I-4-e):

(I-4-f):

- 15 -

(I-4-g):

$$R^7 - N$$

$$R^6$$

$$W$$

$$Z$$

worin

A, D, E, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Die Verbindungen der Formel (I-5) können in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten G in den zwei isomeren Formen der Formeln (I-5-A) und (I-5-B) vorliegen,

10

5

$$D \xrightarrow{G} X$$

$$D \xrightarrow{G} X$$

$$O \times X$$

$$O \times Z$$

$$O \times Z$$

$$(I-5-A)$$

$$(I-5-B)$$

was durch die gestrichelte Linie in der Formel (I-5) zum Ausdruck gebracht werden soll.

Die Verbindungen der Formeln (I-5-A) und (I-5-B) können sowohl als Gemische als auch in Form ihrer reinen Isomeren vorliegen. Gemische der Verbindungen der Formeln (I-5-A) und (I-5-B) lassen sich gegebenenfalls in an sich bekannter Weise durch

5

10

physikalische Methoden trennen, beispielsweise durch chromatographische Methoden.

Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wird im folgenden jeweils nur eines der möglichen Isomeren aufgeführt. Das schließt nicht aus, daß die Verbindungen gegebenenfalls in Form der Isomerengemische oder in der jeweils anderen isomeren Form vorliegen können.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-5-a) bis (I-5-g), wenn CKE für die Gruppe (5) steht,

$$(I-5-a)$$
:

(I-5-c):

(I-5-b):

$$(I-5-d)$$
:

$$A \longrightarrow O$$
 X
 X
 Y
 X
 Y

(I-5-e):

(I-5-f):

(I-5-g):

$$\begin{array}{c}
 & D \\
 & A \\
 & C \\
 & A \\
 & C \\$$

worin

5

A, D, E, L, M, W, X, Y, Z, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g)

der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-6-a) bis (I-6-g),
wenn CKE für die Gruppe (6) steht,

$$\begin{array}{c}
A \\
N \\
S \\
N \\
O \\
X \\
X \\
Z
\end{array}$$

(I-6-e):

(I-6-g):

$$\begin{array}{c}
A \\
S \\
O \\
R^7 - N \\
R^6
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
A \\
S \\
O \\
O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
A \\
S \\
V \\
Z
\end{array}$$

(I-6-d):

(I-6-f):

worin

WO 99/48869 PCT/EP99/01787

- 19 -

A, E, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Die Verbindungen der Formel (I-7) können in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten G in den zwei isomeren Formen der Formeln (I-7-A) und (I-7-B) vorliegen,

was durch die gestrichelte Linie in der Formel (I) zum Ausdruck gebracht werden soll.

Die Verbindungen der Formeln (I-7-A) und (I-7-B) können sowohl als Gemische als auch in Form ihrer reinen Isomeren vorliegen. Gemische der Verbindungen der Formeln (I-7-A) und (I-7-B) lassen sich gegebenenfalls durch physikalische Methoden trennen, beispielsweise durch chromatographische Methoden.

Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wird im folgenden jeweils nur eines der möglichen Isomeren aufgeführt. Das schließt nicht aus, daß die Verbindungen gegebenenfalls in Form der Isomerengemische oder in der jeweils anderen isomeren Form vorliegen können.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächlichen Strukturen (I-7-a) bis (I-7-g):

15

20

(I-7-b):

$$R^1$$
 A O X R^1 Q O W Z

(I-7-d):

$$(I-7-f)$$
:

(I-7-g):

worin

WO 99/48869 PCT/EP99/01787

A, B, Q¹, Q², E, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Die Verbindungen der Formel (I-8) können in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten G in den zwei isomeren Formen der Formeln (I-8-A) bzw. (I-8-B) vorliegen, was durch die gestrichelte Linie in der Formel (I-8) zum Ausdruck gebracht werden soll:

$$Q^{3} \xrightarrow{B} \xrightarrow{A} \overset{G}{\overset{}{\overset{}{\overset{}{\bigcirc}}}} X$$

$$Q^{4} \xrightarrow{Q^{5}} Q^{6} \overset{Q}{\overset{}{\overset{}{\bigcirc}}} W \overset{Z}{\overset{}{\overset{}{\overset{}{\bigcirc}}}} Y$$

$$(I-8-A) \qquad \qquad (I-8-B)$$

- Die Verbindungen der Formeln (I-8-A) bzw. (I-8-B) können sowohl als Gemische als auch in Form ihrer reinen Isomeren vorliegen. Gemische der Verbindungen der Formeln (I-8-A) und (I-8-B) lassen sich gegebenenfalls durch physikalische Methoden trennen, beispielsweise durch chromatographische Methoden.
- Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wird im folgenden jeweils nur eines der möglichen Isomeren aufgeführt. Das schließt ein, daß die betreffende Verbindung gegebenenfalls als Isomerengemisch oder in der jeweils anderen isomeren Form vorliegen kann.
- Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächlichen Strukturen (I-8-a) bis (I-8-g):

(I-8-a):

(I-8-c):

$$Q^4$$
 Q^3
 A
 B
 Q^5
 Q^5
 Q^6
 Q^3
 Q^4
 Q^4
 Q^3
 Q^4
 Q^3
 Q^4
 Q^4
 Q^4
 Q^4
 Q^3
 Q^4
 $Q^$

(I-8-e):

(I-8-b):

(I-8-d):

(I-8-f):

(I-8-g):

worin

A, B, E, L, M, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen Verbindungen der Formel (I) nach einem der im folgenden beschriebenen Verfahren erhält:

10 (A) Man erhält substituierte 3-Phenylpyrrolidin-2,4-dione bzw. deren Enole der Formel (I-1-a)

in welcher

15 A, B, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wenn man

N-Acylaminosäureester der Formel (II)

$$A \xrightarrow{CO_2R^8} B \\ D \xrightarrow{N} Q \\ V$$
(II)

in welcher

5

A, B, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und

10 R^8 für Alkyl (bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl) steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

15 (B) Außerdem wurde gefunden, daß man substituierte 3-Phenyl-4-hydroxy-Δ³-dihydrofuranon-Derivate der Formel (I-2-a)

in welcher

20

A, B, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

Carbonsäureester der Formel (III)

$$A CO_2R^8$$

$$X V$$

$$V$$
(III)

5 in welcher

A, B, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intranolekular kondensiert.

(C) Weiterhin wurde gefunden, daß man substituierte 3-Phenyl-4-hydroxy-Δ³-dihydrothiophenon-Derivate der Formel (I-3-a)

15

in welcher

A, B, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20 erhält, wenn man

B-Ketocarbonsäureester der Formel (IV)

WO 99/48869 PCT/EP99/01787

in welcher

A, B, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

5

10

W¹ für Wasserstoff, Halogen, Alkyl (bevorzugt C₁-C₆-Alkyl) oder Alkoxy (bevorzugt C₁-C₈-Alkoxy) steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Säure intramolekular cyclisiert.

(D) Weiterhin erhält man substituierte 3-Hydroxy-4-phenyl-5-oxo-pyrazoline der Formel (I-4-a)

15

in welcher

A, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wenn man

20

(α) Halogencarbonylketene der Formel (V)

in welcher

W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben

und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

oder

(B) Malonsäurederivate der Formel (VI)

$$Z = W \qquad C - OR^{8}$$

$$Y = CH \qquad (VI)$$

$$X = C - OR^{8}$$

15

10

in welcher

R⁸, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20 mit Hydrazinen der Formel (VII)

in welcher

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt.

(E) Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen substituierten 3-Phenylpyron-10 Derivate der Formel (I-5-a)

in welcher

15

A, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

Carbonylverbindungen der Formel (VIII)

20

in welcher

A und D

die oben angegebenen Bedeutungen haben,

25

oder deren Silylenolether der Formel (VIIIa)

CHA
$$D - \overset{11}{C} \cdot OSi(R^8)_3$$
 (VIIIa)

in welcher

5 A, D und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Ketensäurehalogeniden der Formel (V)

in welcher

W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen (vorzugsweise für Chlor oder Brom) steht,

15 gegebenenfalls in Gegenwart e

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Weiterhin wurde gefunden,

20

(F) daß man die neuen substituierten Phenyl-1,3-thiazin-Derivate der Formel (I-6-a)

WO 99/48869 PCT/EP99/01787

- 30 -

in welcher

A, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

5 erhält, wenn man Thioamide der Formel (IX)

in welcher

10 A die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Ketensäurehalogeniden der Formel (V)

in welcher

25

Hal, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Weiterhin wurde gefunden,

(G) daß man Verbindungen der Formel (I-7-a)

- 31 -

in welcher

WO 99/48869

A, B,Q1, Q2, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält, wenn man

Ketocarbonsäureester der Formel (X)

$$R^8O_2C$$
 A
 B
 Q^2
 Q
 X
 Q
 X
 Q
 X
 Q
 X
 Q
 Y
 Z
 Y

10

5

in welcher

A, B, Q¹, Q², W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, und

15 R^8 für Alkyl (insbesondere C_1 - C_8 -Alkyl) steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular cyclisiert.

- 20 Außerdem wurde gefunden,
 - (H) daß man Verbindungen der Formel (I-8-a)

PCT/EP99/01787

- 32 -

in welcher

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält, wenn man

5

15

20

WO 99/48869

6-Aryl-5-keto-hexansäureester der Formel (XI)

$$R^8O_2C \xrightarrow{Q^5} Q^6 \xrightarrow{X} Y \tag{XI}$$

in welcher

A, B, Q^3 , Q^4 , Q^5 , Q^6 , W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben

und

R⁸ für Alkyl (bevorzugt C₁-C₆-Alkyl) steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert;

(I) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben

angegebene Bedeutung haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formel (I-1'-a) bis (I-8'-a),

(I-5'-a):

(I-7'-a):

$$\begin{array}{c|c} A & OH \\ \hline O & W & Z' \end{array}$$

(I-8'-a):

WO 99/48869

in welchen

A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X und Y die oben angegebene Bedeutung haben und

Z' für Chlor, Brom, Jod, bevorzugt für Brom steht,

mit Boronsäuren der Formel (XII)

10

5



in welcher

Z die oben angegebene Bedeutung hat,

15

25

in Gegenwart eines Lösungsmittels, einer Base und eines Katalysators umsetzt, wobei als Katalysator insbesondere Palladiumkomplexe in Frage kommen.

- 20 Außerdem wurde gefunden
 - (J) daß man die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-b) bis (I-8-b), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R¹, W, X, Y und Z die oben angebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
 - (α) mit Säurehalogeniden der Formel (XIII)

WO 99/48869

PCT/EP99/01787

- 35 -

$$Hal \bigvee_{Q} R^{1}$$
 (XIII)

in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

5

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht

oder

10 (ß) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (XIV)

$$R^{1}$$
-CO-O-CO- R^{1} (XIV)

in welcher

15

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

20

(K) daß man die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-8-c), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R², M, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

25

mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (XV)

- 36 -

$$R^2$$
-M-CO-Cl (XV)

in welcher

5

R² und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

10

15

(L) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-8-c), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R², M, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (XVI)

$$CI \underset{S}{\bigvee} M-R^2$$
 (XVI)

20

in welcher

M und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in
 Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

und

(M) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-d) bis (I-8-d), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R³, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XVII)

$$R^3$$
-SO₂-Cl (XVII)

10

5

in welcher

R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

15 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(N) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-e) bis (I-8-e), in welchen A, B, D, L, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R⁴, R⁵, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Phosphorverbindungen der Formel (XVIII)

$$Hal - P$$

$$\downarrow I \\
L R5$$
(XVIII)

25

20

in welcher

 $L,\,R^4\;\mathrm{und}\;R^5\;\;\mathrm{die\;oben\;angegebenen\;Bedeutungen\;haben\;und}$

20

25

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(L) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-f) bis (I-8-f), in welchen A, B, D, E, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (XIX) oder (XX)

15
$$Me(OR^{10})_t$$
 (XIX) $R^{10} \sim N^{-R^{11}}$ (XXX)

in welchen

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall (bevorzugt ein Alkali- oder Erdalkalimetall wie Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium),

t für die Zahl 1 oder 2 und

 R^{10} , R^{11} , R^{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl (bevorzugt C_1 - C_8 -Alkyl) stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

- (P) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-g) bis (I-8-g), in welchen A, B, D, L, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R⁶, R⁷, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
- (α) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XXI)

$$R^6-N=C=L$$
 (XXI)

5

in welcher

R⁶ und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

- gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt oder
 - (β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel
 (XXII)

$$R^6$$
 N CI $(XXII)$

20

in welcher

- L, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
- gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt.

- 40 -

Weiterhin wurde gefunden, daß die neuen Verbindungen der Formel (I) eine sehr gute Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel, vorzugsweise als Insektizide, Akarizide und als Herbizide aufweisen.

- Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in der oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert:
- X steht bevorzugt für Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆
 Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆
 Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, Nitro,

 Cyano oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Benzyloxy oder Benzylthio.

Z steht bevorzugt für einen der Reste

V¹ steht bevorzugt für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenoxy-C₁-C₄-alkyl, Phenyl-C₁-C₄-alkoxy, Phenylthio-C₁-C₄-alkyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkylthio.

10 V² und V³ stehen bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁-C6-Alkyl, C₁-C6-Alkoxy, C₁-C4-Halogenalkyl oder C₁-C4-Halogenalkoxy.

W und Y stehen bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano.

CKE steht bevorzugt für eine der Gruppen

5

15

5 Α steht bevorzugt für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₁-C8-alkyl, Poly-C1-C8-alkoxy-C1-C8-alkyl, C1-C10-Alkylthio-C1-C6-alkyl, $gegebenen falls \ durch \ Halogen, \ C_1\text{-}C_6\text{-}Alkyl \ oder \ C_1\text{-}C_6\text{-}Alkoxy \ substi$ tuiertes C3-C8-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht 10 direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C1-C6-Alkyl, C1-C6-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes C₆- oder C₁₀-Aryl (Phenyl oder Naphthyl), Hetaryl mit 5 oder 6 Ringatomen (beispielsweise Furanyl, Pyridyl, Imidazolyl, Triazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Thiazolyl oder Thienyl) oder C6- oder C10-Aryl-C1-C6-15 alkyl (Phenyl-C₁-C₆-alkyl oder Naphthyl-C₁-C₆-alkyl).

B steht bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder

20

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen <u>bevorzugt</u> für gesättigtes C₃-C₁₀-Cycloalkyl oder ungesättigtes C₅-C₁₀-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach oder zweifach durch C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₁₀-

Cycloalkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylthio, Halogen oder Phenyl substituiert sind oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen bevorzugt für C₃-C₆-Cycloalkyl, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Sauerstoff- und/oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl-, oder durch eine Alkylendioxyl- oder durch eine Alkylendithioyl-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis achtgliedrigen Ring bildet oder

10

5

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen <u>bevorzugt</u> für C₃-C₈-Cycloalkyl oder C₅-C₈-Cycloalkenyl, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen substituiertes C₂-C₆-Alkandiyl, C₂-C₆-Alkendiyl oder C₄-C₆-Alkandiendiyl stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

20

25

30

D

15

steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkinyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₁₀-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Hetaryl mit 5 oder 6 Ringatomen (beispielsweise Furanyl, Imidazolyl, Pyridyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Pyrrolyl, Thienyl oder Triazolyl), Phenyl-C₁-C₆-alkyl oder Hetaryl-C₁-C₆-alkyl mit 5 oder 6 Ringatomen (beispielsweise Furanyl-, Imidazolyl-, Pyridyl-, Thiazolyl-, Pyrazolyl-, Pyrimidyl-, Pyrrolyl-, Thienyl-oder Triazolyl-C₁-C₆-alkyl) oder

WO 99/48869

5

10

15

A und D stehen gemeinsam bevorzugt für jeweils gegebenenfalls substituiertes C3-C6-Alkandiyl oder C3-C6-Alkendiyl, in welchen gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und wobei als Substituenten jeweils in Frage kommen:

Halogen, Hydroxy, Mercapto oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C1-C10-Alkyl, C1-C6-Alkoxy, C1-C6-Alkylthio, C3-C7-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy, oder eine weitere C3-C6-Alkandiylgruppe, C3-C6-Alkendiylgruppe oder eine Butadienylgruppe, die gegebenenfalls durch

- 45 -

C₆-Alkendiylgruppe oder eine Butadienylgruppe, die gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl substituiert ist oder in der gegebenenfalls zwei benachbarte Substituenten mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen weiteren gesättigten oder ungesättigten Ring mit 5 oder 6 Ringatomen bilden (im Fall der Verbindung der Formel (I-1) stehen A und D dann gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind beispielsweise für die weiter unten

genannten Gruppen AD-1 bis AD-10), der Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann, oder worin gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen

enthalten ist, oder

A und Q¹ stehen gemeinsam bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Halogen, Hydroxy, durch jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C¹-C¹0-Alkyl, C¹-C6-Alkoxy, C¹-C6-Alkylthio, C³-C7-Cyclo-alkyl oder durch jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C¹-C6-Alkyl oder C¹-C6-Alkoxy substituiertes Benzyloxy oder Phenyl substituiertes C³-C6-Alkandiyl oder C⁴-C6-Alkendiyl, welches außerdem gegebenenfalls eine der nachstehenden Gruppen

- 47 -

enthält oder durch eine C₁-C₂-Alkandiylgruppe oder durch ein Sauerstoffatom überbrückt ist oder

5 Q¹ steht bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl.

20

Q², Q⁴, Q⁵ und Q⁶ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl.

10 Q³ steht bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder

Q³ und Q⁴ stehen bevorzugt gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituierten C₃-C₇-Ring, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

G steht bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$R^1$$
 (b), R^2 (c), $SO_{\frac{1}{2}}R^3$ (d), R^5 (e), R^6 (e), R^7 (g), insbesondere für (a), (b) oder (c),

in welchen

- E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
 - L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
 - M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

10

5

R¹ steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder mehrere (bevorzugt nicht mehr als zwei) nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

20

25

15

für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alk-oxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkovy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl,

für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6gliedriges Hetaryl (beispielsweise Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl),

- für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl oder
 - für gegebenenfalls durch Halogen, Amino oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5-oder 6-gliedriges Hetaryloxy-C₁-C₆-alkyl (beispielsweise Pyridyloxy-C₁-C₆-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₆-alkyl oder Thiazolyloxy-C₁-C₆-alkyl).

10

- R² steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy- C_2 - C_8 -alkyl, Poly- C_1 - C_8 -alkoxy- C_2 - C_8 -alkyl,
 - für gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_8 -Cycloalkyl oder
- für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁
 C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes

 Phenyl oder Benzyl.
- steht bevorzugt für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.
- R⁴ und R⁵ stehen bevorzugt unabhängig voncinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkyl-amino, Di-(C₁-C₈-alkyl)amino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₈-Alkenylthio, C₃-C₇-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro,

Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.

- R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.
- steht bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist, oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkoxy.
 - R¹⁴ steht bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl oder

R¹³ und R¹⁴ stehen gemeinsam bevorzugt für C₄-C₆-Alkandiyl.

 R^{15} und R^{16} sind gleich oder verschieden und stehen bevorzugt für C_1 - C_6 -Alkyl oder

R¹⁵ und R¹⁶ stehen gemeinsam bevorzugt für einen C₂-C₄-Alkandiylrest, der gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder durch gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist.

5

R¹⁷ und R¹⁸ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl oder

10

R¹⁷ und R¹⁸ stehen gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für eine Carbonylgruppe oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₅-C₇-Cycloalkyl, in dem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

15

R¹⁹ und R²⁰ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkylamino, C₃-C₁₀-Alkenylamino, Di-(C₁-C₁₀-alkyl)amino oder Di-(C₃-C₁₀-alkenyl)amino.

20

In den als bevorzugt genannten Restedefinitionen steht Halogen für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

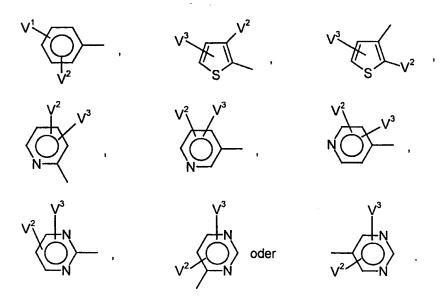
25

X steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alk-oxy, C₃-C₄-Alkenyloxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₃-C₄-Halogenalkenyloxy, Nitro oder Cyano.

Z steht besonders bevorzugt für einen der Reste

10

15



V¹ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro,Cyano oder jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenoxy-C₁-C₂-alkyl, Phenyl-C₁-C₂-alkoxy, Phenylthio-C₁-C₂-alkyl oder Phenyl-C₁-C₂-alkylthio.

V² und V³ stehen besonders bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₂-Halogenalkoxy.

W und Y stehen besonders bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Halogenalkoxy.

CKE steht besonders bevorzugt für eine der Gruppen

A steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-5), (I-7) und (I-8)) jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Imidazolyl, Triazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Thiazolyl, Thienyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl.

- В steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl oder
- A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für gesättigtes oder ungesättigtes C5-C7-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Fluor, Chlor oder Phenyl substituiert ist oder
- und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen besonders bevor-10 zugt für C5-C6-Cycloalkyl, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Sauerstoff- oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl- oder durch eine Alkylendioxyl- oder durch eine Alkylendithiol-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- oder sechsgliedrigen Ring bildet oder

5

und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für C3-C6-Cycloalkyl oder C5-C6-Cycloalkenyl, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch C1-C5-Alkyl, C1-C5-Alkoxy, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C2-C4-Alkandiyl oder C2-C4-Alkendiyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder für Butadiendiyl stehen.

25

20

D steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₈-Alk $oxy-C_2-C_6-alkyl \quad oder \quad C_1-C_8-Alkyl \\ thio-C_2-C_6-alkyl, \quad f\"ur \quad gegebenen \\ falls$ durch Fluor, Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_2 -Halogenalkyl substituiertes C3-C7-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder (jedoch nicht im Fall 30 der Verbindungen der Formeln (I-1) und (I-4)) für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C1-C4-Alkyl, C1-C4-Halogenalkyl, C1-C4Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl, Furanyl, Imidazolyl, Pyridyl, Thiazolyl, Pyriazolyl, Pyrimidyl, Pyrrolyl, Thiazolyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl oder

- A und D stehen gemeinsam besonders bevorzugt für gegebenenfalls substituiertes C₃-C₅-Alkandiyl, in welchem eine Methylengruppe durch eine Carbonylgruppe, Sauerstoff oder Schwefel ersetzt sein kann, wobei als Substituenten Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy in Frage kommen oder
- A und D stehen (im Fall der Verbindungen der Formel (I-1)) gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-10:

10

15

20

25

oder

- A und Q¹ stehen gemeinsam besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Hydroxy, durch jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl oder C₃-C₄-Alkendiyl oder
 - Q1 steht besonders bevorzugt für Wasserstoff.
- Q² steht besonders bevorzugt für Wasserstoff.
 - Q^4 , Q^5 und Q^6 stehen besonders bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_3 -Alkyl.
 - Q³ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl oder gegebenenfalls durch Methyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder
 - Q³ und Q⁴ stehen besonders bevorzugt gemeinsam mit dem Kohlenstoff, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten gesättigten C₅-C₆-Ring, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.
 - G steht besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

- 57 -

$$R^{1}$$
 (b), R^{2} (c), $SO_{\overline{2}}R^{3}$ (d), R^{5} (e), R^{5} (e), R^{6} (g), insbesondere für (a), (b) oder (c),

in welchen

5

20

25

E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkyl, C_1 - C_3 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkyl-thio oder C_1 - C_4 -Alkyl-sulfonyl substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkyl oder C_1 - C_3 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₃-alkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Amino oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Pyridyloxy- C_1 - C_3 -alkyl, Pyrimidyloxy- C_1 - C_3 -alkyl oder Thiazolyloxy- C_1 - C_3 -alkyl.

10

 R^2

5

steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

15

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_7 -Cycloalkyl oder

20

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

R³ steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.

25

 R^4 und R^5 stehen besonders bevorzugt unabhängig voneinander für C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylamino, Di- $(C_1$ - C_6 -alkyl)amino, C_1 - C_6 -Alkylthio, C_3 - C_4 -Alkenylthio, C_3 - C_6 -Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_3 -

- 59 -

Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.

R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierten C₄-C₅-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

In den als besonders bevorzugt genannten Restedefinitionen steht Halogen für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

X steht ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Nitro oder Cyano.

Z steht ganz besonders bevorzugt für einen der Reste

5

10

15

$$V^{1} \longrightarrow V^{2} \qquad V^{3} \longrightarrow V^{2} \qquad V^{3} \longrightarrow V^{2} \qquad V^{2} \longrightarrow V^{3} \qquad V^{2} \longrightarrow V^{3} \qquad V^{2} \longrightarrow V^{3} \qquad V^{2} \longrightarrow V^{3} \longrightarrow V^{3$$

10

insbesondere für
$$V_2^1$$
 (ist gleich V_2^1)

V¹ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitro, Cyano oder gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl.

V² und V³ stehen ganz besonders bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy.

W und Y stehen ganz besonders bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Methoxy, Ethoxy oder Propoxy.

15 CKE steht ganz besonders bevorzugt für eine der Gruppen

- A steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, gegebenenfalls durch Fluor, Methyl, Ethyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-5), (I-7) und (I-8)) für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.
- B steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl oder
- A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für gesättigtes C₅-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy, Butoxy, iso-Butoxy, sek.-Butoxy, tert.-Butoxy, Fluor oder Chlor substituiert ist oder

- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für C₅-C₆-Cycloalkyl oder C₅-C₆-Cycloalkenyl, worin zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für C₂-C₄-Alkandiyl oder C₂-C₄-Alkendiyl, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder für Butadiendiyl stehen.
- D steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₂-C₄-alkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-1) und (I-4)) für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Thienyl oder Benzyl,

oder

5

10

15

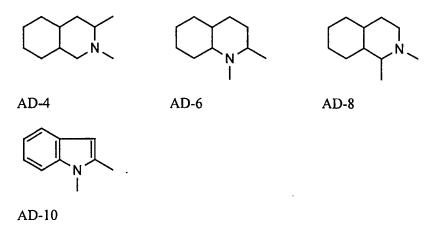
20

25

A und D stehen gemeinsam ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl, worin gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls durch Hydroxy, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy substituiert ist oder

A und D stehen (im Fall der Verbindungen der Formel (I-1)) gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der folgenden Gruppen AD:

$$AD-1$$
 $AD-2$ $AD-3$



A und Q¹ stehen gemeinsam ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Fluor, Hydroxy, Methyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl oder Butendiyl oder

5

15

- Q1 steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff.
- Q² steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff.
- 10 Q⁴, Q⁵ und Q⁶ stehen ganz besonders bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.
 - Q³ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder
 - Q³ und Q⁴ stehen ganz besonders bevorzugt gemeinsam mit dem Kohlenstoff, an den sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Methyl oder Methoxy substituierten gesättigten C₅-C₆-Ring, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.
 - G steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

- 64 -

$$R^1$$
 (b), R^2 (c), $SO_{\overline{q}}R^3$ (d), R^5 (e) R^5 (e) R^7 (g), insbesondere für (a), (b) oder (c),

in welchen

E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,

5

20

25

- L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
- M für Sauerstoff oder Schwefel steht.
- steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder iso-Propoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Benzyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Furanyl, Thienyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl oder Pyrazolyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₂-alkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl oder Ethyl substituiertes Pyridyloxy- C_1 - C_2 -alkyl, Pyrimidyloxy- C_1 - C_2 -alkyl oder Thiazolyloxy- C_1 - C_2 -alkyl.

10

5

R² steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl,

oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

20

R³ steht ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, tert.-Butyl, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.

25

30

R⁴ und R⁵ stehen ganz besonders bevorzugt unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₄-Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Fluoralkoxy, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Fluoralkylthio oder C₁-C₃-Alkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.

 ${\sf R}^6$ und ${\sf R}^7$ stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy substituiertes Benzyl, oder zusammen für einen C5-C6-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

10

5

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen bzw. Erläuterungen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

15

Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

20

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

25

30

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

Gegebenenfalls substituierte Reste können, sofern nichts anderes angegeben ist, einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-1-a) genannt:

Tabelle 1: W = H; $X = CH_3$, Y = H, $V^1 = H$, $V^2 = H$.

A	В	D
CH ₃	Н	Н
C ₂ H ₅	Н	Н
C ₃ H ₇	Н	Н
i-C ₃ H ₇	Н	Н
C ₄ H ₉	Н	Н
i-C ₄ H ₉	Н	Н
s-C ₄ H ₉	Н	Н
t-C ₄ H ₉	Н	Н
CH ₃	CH ₃	Н
C ₂ H ₅	CH ₃	Н
C ₃ H ₇ i-C ₃ H ₇	CH ₃	Н
i-C ₃ H ₇	CH ₃	Н

Fortsetzung Tabelle 1:

A	В	D
C ₄ H ₉	CH ₃	Н
i-C ₄ H ₉	CH ₃	Н
s-C ₄ H ₉	CH ₃	Н
t-C ₄ H ₉	CH ₃	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Н
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	H
	CH ₃	Н
	CH ₃	Н
\bigcirc	CH ₃	Н
	-(CH ₂) ₂ -	Н
-(CH ₂) ₄ -		Н
-(CH ₂) ₅ -		Н
-(CH ₂) ₆ -		Н
-(CH ₂) ₇ -		H
-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		Н
-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -		Н
-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -		Н
-CH ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₃ -		Н
-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -CHC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -		Н

Fortsetzung Tabelle 1:

A	В	D
-(CH ₂) ₂ -CHC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		Н
-(CI	H ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H
-(CH	(2)2-CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	H
-(CH	(2)2-CHOC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	H
-(CH	(2)2-CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	Н
-(CI	H ₂) ₂ -C(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -	Н
-CF	H ₂ -(CHCH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -	Н
— CH	H ₂ -CH-(CH ₂) ₂ -CH-	Н
CH ₂ -	CH-CH ₂ -	Н
CH₂	CH————————————————————————————————————	- Н
		Н
		Н

Fortsetzung Tabelle 1:

A	D	В	
	-(CH ₂) ₃ -	H	
	-(CH ₂) ₄ -	H	
-CH ₂ -CHCH ₃ -CH ₂ -		Н	

Fortsetzung Tabelle 1:

A	D	В
-CH ₂ -CH ₂ -CHCH ₃ -		Н
-CH ₂ -CF	-CH ₂ -CHCH ₃ -CHCH ₃ -	
-CH	2-S-CH ₂ -	Н
-CH ₂	-S-(CH ₂) ₂ -	H
1	₂) ₂ -S-CH ₂ -	Н
— CH₂ — CI	—(CH ₂) ₃ —	Н
Н	CH ₃	H
Н	C ₂ H ₅	Н
Н	C ₃ H ₇	Н
Н	i-C ₃ H ₇	Н
Н	Δ_	Н
Н		Н
Н		Н
CH ₃	CH ₃	Н
CH ₃	C ₂ H ₅	Н
CH ₃	C ₃ H ₇	Н
CH ₃	i-C ₃ H ₇	Н
CH ₃	_	Н
CH ₃		Н

10

Fortsetzung Tabelle 1:

A	D	В
CH ₃	\bigcirc	Н
C ₂ H ₅	CH ₃	Н
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Н

<u>Tabelle 2:</u> A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben W = H; $X = CH_3$; $Y = CH_3$; $V^1 = H$; $V^2 = H$.

- 5 <u>Tabelle 3:</u> A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben $W = CH_3$; $X = CH_3$; $Y = CH_3$; $V^1 = H$; $V^2 = H$.
 - Tabelle 4: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben $W = H; X = CH_3; Y = H; V^1 = 4-Cl; V^2 = H.$

Tabelle 5: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben W = H; $X = CH_3$; $Y = CH_3$; $V^1 = 4$ -Cl; $V^2 = H$.

- Tabelle 6: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben $W = CH_3; X = CH_3; Y = CH_3; V^1 = 4-C1; V^2 = H.$
 - Tabelle 7: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben W = H; $X = CH_3$; Y = H; $V^1 = 3$ -Cl; $V^2 = H$.
- 20 <u>Tabelle 8:</u> A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben $W = H; X = CH_3; Y = CH_3; V^1 = 3-Cl; V^2 = H.$

- 72 -

WO 99/48869 PCT/EP99/01787

Tabelle 9: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$W = CH_3; X = CH_3; Y = CH_3; V^1 = 3-Cl; V^2 = H.$$

Tabelle 10: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$W = H; X = CH_3; Y = H; V^1 = 2-CI; V^2 = 4-CI.$$

Tabelle 11: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$W = H$$
; $X = CH_3$; $Y = CH_3$; $V^1 = 2$ -Cl; $V^2 = 4$ -Cl.

10 Tabelle 12: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$W = CH_3; X = CH_3; Y = CH_3; V^1 = 2-Cl; V^2 = 4-Cl.$$

Tabelle 13: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$W = H$$
; $X = CH_3$; $Y = H$; $V^1 = 4-CF_3$; $V^2 = H$.

15

30

Tabelle 14: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben W = H; $X = CH_3$; $Y = CH_3$; $V^1 = 4-CF_3$; $V^2 = H$.

Tabelle 15: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$W = CH_3; X = CH_3; Y = CH_3; V^1 = 4-CF_3; V^2 = H.$$

Tabelle 16: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben W = H; $X = CH_3$; Y = H; $V^1 = 4-CH_3$; $V^2 = H$.

25 Tabelle 17: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$W = H$$
; $X = CH_3$; $Y = CH_3$; $V^1 = 4-CH_3$; $V^2 = H$.

<u>Tabelle 18:</u> A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben $W = CH_3$; $X = CH_3$; $Y = CH_3$; $V^1 = 4-CH_3$; $V^2 = H$.

Tabelle 19: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$W = H$$
; $X = CH_3$; $Y = H$; $V^1 = 4$ -OCH₃; $V^2 = H$.

Tabelle 20: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$W = H; X = CH_3; Y = CH_3; V^1 = 4-OCH_3; V^2 = H.$$

Tabelle 21: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$W = CH_3; X = CH_3; Y = CH_3; V^1 = 4-OCH_3; V^2 = H.$$

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-2-a) genannt:

Tabelle 22: W = H; $X = CH_3$, Y = H, $V^1 = H$, $V^2 = H$.

1	(j

Α	В	
CH ₃	Н	
C ₂ H ₅	Н	
C ₃ H ₇	Н	
i-C ₃ H ₇	Н	
C ₄ H ₉	Н	
i-C ₄ H ₉	Н	
C ₄ H ₉ i-C ₄ H ₉ s-C ₄ H ₉ t-C ₄ H ₉	Н	
t-C ₄ H ₉	Н	

WO 99/48869 PCT/EP99/01787

Fortsetzung Tabelle 22:

A	В	
CH ₃	CH ₃	
C ₂ H ₅	CH ₃	
C ₃ H ₇	CH ₃	
i-C ₃ H ₇	CH ₃	
C ₄ H ₉	CH ₃	
i-C ₄ H ₉	CH ₃	
s-C ₄ H ₉	CH ₃	
t-C ₄ H ₉	CH ₃	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	
	CH ₃	
\Box	CH ₃	
\bigcirc	CH ₃	
-(CH		
-(CH ₂) ₄ -		
-(CH ₂) ₅ -		
-(CH ₂) ₆ -		
-(CH ₂) ₇ -		
-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		
-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -		
-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -		
-CH ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₃ -		

Fortsetzung Tabelle 22:

A	В	
-(CH ₂) ₂ -C	HCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	
(CH ₂) ₂ -CHC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -		
-(CH ₂) ₂ -CHC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		
-(CH ₂) ₂ -CH	i-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		
-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -		
-(CH ₂) ₂ -CHOC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		
-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		
-(CH ₂) ₂ -C(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -		
-CH ₂ -(CHCH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -		
- CH ₂ - CH - (CH ₂) ₂ - CH		
L_	−CH ₂ −−	
— CH ₂ —CH—	CH-CH ₂ -	
L_(CH ₂) ₄	
(CH ₂) ₃		

Tabelle 23: A und B wie in Tabelle 22 angegeben $W = H; X = CH_3; Y = CH_3; V^1 = H; V^2 = H.$

- 76 -

WO 99/48869 PCT/EP99/01787

Tabelle 24: A und B wie in Tabelle 22 angegeben
$$W = CH_3$$
; $X = CH_3$; $Y = CH_3$; $V^1 = H$; $V^2 = H$.

Tabelle 25: A und B wie in Tabelle 22 angegeben
$$W = H; X = CH_3; Y = H; V^1 = 4-Cl; V^2 = H.$$

Tabelle 26: A und B wie in Tabelle 22 angegeben
$$W = H$$
; $X = CH_3$; $Y = CH_3$; $V^1 = 4$ -Cl; $V^2 = H$.

10 Tabelle 27: A und B wie in Tabelle 22 angegeben
$$W = CH_3; X = CH_3; Y = CH_3; V^1 = 4-Cl; V^2 = H.$$

Tabelle 28: A und B wie in Tabelle 22 angegeben
$$W = H$$
; $X = CH_3$; $Y = H$; $V^1 = 3$ -Cl; $V^2 = H$.

<u>Tabelle 29:</u> A und B wie in Tabelle 22 angegeben $W = H; X = CH_3; Y = CH_3; V^1 = 3-Cl; V^2 = H.$

Tabelle 30: A und B wie in Tabelle 22 angegeben
$$W = CH_3; X = CH_3; Y = CH_3; V^1 = 3-Cl; V^2 = H.$$

Tabelle 31: A und B wie in Tabelle 22 angegeben
$$W = H$$
, $X = CH_3$; $Y = H$; $V^1 = 4$ - CF_3 ; $V^2 = H$.

25 Tabelle 32: A und B wie in Tabelle 22 angegeben
$$W = H; X = CH_3; Y = CH_3; V^1 = 4-CF_3; V^2 = H.$$

Tabelle 33: A und B wie in Tabelle 22 angegeben
$$W = CH_3$$
; $X = CH_3$; $Y = CH_3$; $V^1 = 4-CF_3$; $V^2 = H$.

15

WO 99/48869 PCT/EP99/01787

- 77 **-**

Tabelle 34: A und B wie in Tabelle 22 angegeben
$$W = H; X = CH_3; Y = H; V^1 = 2-Cl; V^2 = 4-Cl.$$

Tabelle 35: A und B wie in Tabelle 22 angegeben
$$W = H; X = CH_3; Y = CH_3; V^1 = 2-CI; V^2 = 4-CI.$$

Tabelle 36: A und B wie in Tabelle 22 angegeben
$$W = CH_3$$
; $X = CH_3$; $Z = CH_3$; $V^1 = 2$ - CI ; $V^1 = 4$ - CI .

10 Tabelle 37: A und B wie in Tabelle 22 angegeben
$$W = H$$
; $X = CH_3$; $Y = H$; $V^1 = 4$ - CH_3 ; $V^2 = H$.

Tabelle 38: A und B wie in Tabelle 22 angegeben
$$W = H$$
; $X = CH_3$; $Y = CH_3$; $V^1 = 4-CH_3$; $V^2 = H$.

Tabelle 39: A und B wie in Tabelle 22 angegeben

15

30

$$W = CH_3$$
; $X = CH_3$; $Y = CH_3$; $V^1 = 4-CH_3$; $V^2 = H$.

Tabelle 40: A und B wie in Tabelle 22 angegeben $W = H; X = CH_3; Y = H; V^1 = 4-OCH_3; V^2 = H.$

Tabelle 41: A und B wie in Tabelle 22 angegeben
$$W = H; X = CH_3; Y = CH_3; V^1 = 4-OCH_3; V^2 = H.$$

25 <u>Tabelle 42:</u> A und B wie in Tabelle 22 angegeben $W = CH_3$; $X = CH_3$; $Y = CH_3$; $V^1 = 4$ -OCH₃; $V^2 = H$.

Verwendet man gemäß Verfahren (A) N-[(6-Methyl-3-phenyl)-phenylacetyl]-1-amino-cyclohexan-carbonsäureethylester als Ausgangsstoff, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (B) O-[(2-Chlor-5-(4-chlor)-phenyl)-phenylacetyl]-2-hydroxyisobuttersäureethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

$$\begin{array}{c|c} H_3C & CO_2C_2H_5 \\ \hline \\ H_3C & CI \\ \hline \\ O & CI \\$$

5

Verwendet man gemäß Verfahren (C) 2-[(2,6-Dimethyl-3-phenyl)-phenyl]-4-(4-methoxy)-benzylmercapto-4-methyl-3-oxo-valeriansäure-ethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

10

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (D-α) (Chlorcarbonyl)-3-[(6-methyl-3-(4-methyl)-phenyl))-phenyl]-keten und 1,2-Diazacyclopentan als Aus-

WO 99/48869

gangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (D-ß) 3-[6-Methyl-3-(3-chlor-phenyl)]-phenylmalonsäurediethylester und 1,2-Diazacyclopentan als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (E) (Chlorcarbonyl)-2-[(2,6-dimethyl-3-(4-trifluormethoxy-phenyl))-phenyl]-keten und Aceton als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:

5

10

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (F) (Chlorcarbonyl)-2-[(2,4,6-Trimethyl-3-phenyl)-phenyl]-keten und Thiobenzamid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (G) 5-[(6-Methyl-3-phenyl)-phenyl]-2,3-tetramethylen-4-oxo-valeriansäureethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (H) 5-[(2,4,6-Trimethyl-3-phenyl)-phenyl]-2,2-dimethyl-5-oxo-hexansäure-ethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

5

Verwendet man gemäß Verfahren (I) 3-[(2,6-Dimethyl-3-brom)-phenyl]-4,4-(pentamethylen)-pyrrolidin-2,4-dion und 4-Chlorphenylboronsäure als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

10

15

Verwendet man gemäß Verfahren (Jα) 3-[(2-Chlor-5-(3-chlor-phenyl))-phenyl]-5,5-dimethylpyrrolidin-2,4-dion und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

$$\begin{array}{c} CI \\ H_3C \\ H_3C$$

Verwendet man gemäß Verfahren (J) (Variante ß) 3-[(6-Methyl-3-(4-methoxy-phenyl))-phenyl]-4-hydroxy-5-phenyl-Δ³-dihydrofuran-2-on und Acetanhydrid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

5

10

Verwendet man gemäß Verfahren (K) 8-[(2,6-Dimethyl-3-phenyl)-phenyl]-1,6-diazabicyclo-(4,3,0^{1,6})-nonan-7,9-dion und Chlorameisensäureethoxyethylester als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (L), 3-[(2-Chlor-5-(4-fluor-phenyl))-phenyl]-4-hydroxy-5-methyl-6-(3-pyridyl)-pyron und Chlormonothioameisensäuremethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf folgendermaßen wiedergegeben werden:

5

Verwendet man gemäß Verfahren (M) 2-[(2,4,6-Trimethyl-3-(4-methyl-phenyl))-phenyl]-5,5-pentamethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukt, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

10

15

Verwendet man gemäß Verfahren (N) 2-[(6-Methyl-3-phenyl)-phenyl]-4-hydroxy-5,5-dimethyl- Δ^3 -dihydrofuran-2-on und Methanthio-phosphonsäurechlorid-(2,2,2-tri-fluorethylester) als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

5

10

Verwendet man gemäß Verfahren (O) 3-[(2-Trifluormethyl-5-(4-trifluormethyl-phenyl))-phenyl]-5-cyclopropyl-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und NaOH als Komponenten, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (P) (Variante α) 3-[(6-Methyl-6-(3-trifluormethylphenyl))-phenyl]-4-hydroxy-5-tetramethylen- Δ^3 -dihydro-furan-2-on und Ethylisocyanat als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

$$\begin{array}{c} O + CH_3 \\ O - C - N \\ C + M_3 \\ CF_3 \\ \end{array}$$

Verwendet man gemäß Verfahren (P) (Variante ß) 3-[(2-Chlor-5-phenyl)-phenyl]-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

5

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II)

in welcher

10

A, B, D, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu.

Man erhält die Acylaminosäureester der Formel (II) beispielsweise, wenn man Aminosäurederivate der Formel (XXIII)

A, B, R⁸ und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5 mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XXIV)

in welcher

W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

10

Hal für Chlor oder Brom steht,

acyliert (Chem. Reviews <u>52</u>, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. <u>6</u>, 341-5, 1968)

15

oder wenn man Acylaminosäuren der Formel (XXV)

in welcher

20 A, B, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

verestert (Chem. Ind. (London) 1568 (1968)).

Die Verbindungen der Formel (XXV)

A, B, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu.

5

15

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXV), wenn man Aminosäuren der Formel (XXVI)

in welcher

A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XXIV)

in welcher

20 W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

beispielsweise nach Schotten-Baumann acyliert (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 505).

Die Verbindungen der Formel (XXIV) sind neu. Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren darstellen (s. z.B. H. Henecka, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 8, S. 467-469 (1952)).

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXIV) beispielsweise, indem man substituierte Phenylessigsäuren der Formel (XXVII)

$$\begin{array}{c} X \\ Y \longrightarrow \\ Z \longrightarrow W \\ CO_2H \end{array} \tag{XXVII)}$$

in welcher

W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

15

20

25

10

mit Halogenierungsmitteln (z.B. Thionylchlorid, Thionylbromid, Oxalylchlorid, Phosgen, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid oder Phosphorpentachlorid) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. gegebenenfalls chlorierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Methylenchlorid) bei Temperaturen von -20°C bis 150°C, bevorzugt von -10°C bis 100°C, umsetzt.

Die Verbindungen der Formel (XXIII) und (XXVI) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren darstellen (siehe z.B. Compagnon, Miocque Ann. Chim. (Paris) [14] 5, S. 11-22, 23-27 (1970)).

Die substituierten cyclischen Aminocarbonsäuren der Formel (XXVIa), in der A und B einen Ring bilden, sind im allgemeinen nach der Bucherer-Bergs-Synthese oder

5

nach der Strecker-Synthese erhältlich und fallen dabei jeweils in unterschiedlichen Isomerenformen an. So erhält man unter den Bedingungen der Bucherer-Bergs-Synthese vorwiegend die Isomeren (im folgenden der Einfachheit halber als β bezeichnet), in welchen die Reste R und die Carboxylgruppe äquatorial stehen, während nach den Bedingungen der Strecker-Synthese vorwiegend die Isomeren (im folgenden der Einfachheit halber als α bezeichnet) anfallen, bei denen die Aminogruppe und die Reste R äquatorial stehen.

Bucherer-Bergs-Synthese

Strecker-Synthese

10 (\(\beta\)-Isomeres)

 $(\alpha$ -Isomeres)

(L. Munday, J. Chem. Soc. 4372 (1961); J.T. Eward, C. Jitrangeri, Can. J. Chem. <u>53</u>, 3339 (1975).

Weiterhin lassen sich die bei dem obigen Verfahren (A) verwendeten Ausgangsstoffe der Formel (II)

in welcher

20

A, B, D, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

herstellen, indem man Aminonitrile der Formel (XXVIII)

$$H - N C \equiv N$$
 (XXVIII)

A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XXIV)

in welcher

10

W, X, Y, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben,

zu Verbindungen der Formel (XXIX)

in welcher

A, B, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

umsetzt,

20

und diese anschließend einer sauren Alkoholyse unterwirft.

Die Verbindungen der Formel (XXIX) sind ebenfalls neu.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B) als Ausgangstoffe benötigten Verbindungen der Formel (III)

in welcher

A, B, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

5

sind neu.

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

- 15 So erhält man die Verbindungen der Formel (III) beispielsweise, wenn man
 - 2-Hydroxycarbonsäureester der Formel (XXX)

$$\begin{array}{c}
A \\
B \\
OH
\end{array}$$
(XXX)

20 in welcher

A, B und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XXIV)

25

W, X, Y, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

acyliert (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953) und eingangs zitierte Anmeldungen).

Weiterhin erhält man Verbindungen der Formel (III), wenn man

10 substituierte Phenylessigsäuren der Formel (XXVII)

$$\begin{array}{c} X \\ Y \longrightarrow \begin{array}{c} X \\ Z \end{array} \qquad \begin{array}{c} X \\ Y \longrightarrow \begin{array}{c} X \\ Y \longrightarrow \end{array} \end{array} \qquad (XXVII)$$

in welcher

15 W, X, Y und Z

die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit α-Halogencarbonsäureestern der Formel (XXXI)

$$\begin{array}{c}
A & CO_2R^8 \\
B & Hal
\end{array}$$
(XXXI)

in welcher

A, B und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

alkyliert.

5 Die Verbindungen der Formel (XXVII) sind neu.

Die Verbindungen der Formel (XXXI) sind käuflich.

Beispielsweise erhält man die Verbindungen der Formel (XXVII),

10

$$\begin{array}{c} X \\ Y \longrightarrow \begin{array}{c} X \\ Z \end{array} \qquad \begin{array}{c} X \\ W \end{array} \qquad (XXVII) \end{array}$$

in welcher

W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15

α) wenn man Verbindungen der Formel (XXVII-a)

$$Y \xrightarrow{X} CH_2 - CO_2H \qquad (XXVII-a)$$

in welcher

20

X und Y die oben angegebene Bedeutung haben,

Z' für Chlor oder Brom, bevorzugt für Brom steht,

25 mit Boronsäuren der Formel (XII)

5

10

15

20

in welcher

Z die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Lösungsmittels, einer Base und eines Katalysators (bevorzugt eines Palladiumkomplexes, wie z.B. Palladium-tetrakis(triphenylphosphin)) umsetzt oder

ß) wenn man Phenylessigsäureester der Formel (XXXII)

$$Y = \sum_{V}^{X} CO_2 R^8$$
 (XXXII)

in welcher

W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart von Säuren oder Basen, in Gegenwart eines Lösungsmittels unter allgemein bekannten Standardbedingungen verseift oder

γ) wenn man Phenylessigsäuren der Formel (XXVII-b)

$$Y \longrightarrow CH_2-CO_2H$$
 (XXVII-b)

in welcher

W, X und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Halogenverbindungen der Formel (XXXIII),

5

15

20

Z-Hal

in welcher

10 Z die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Chlor, Brom oder Iod, bevorzugt für Brom und Iod steht,

in Gegenwart eines Lösungsmittels, einer Base und eines Katalysators (bevorzugt eines der oben genannten Palladiumkomplexe) umsetzt.

(XXXIII)

Die Verbindungen der Formeln (XII) und (XXXIII) sind teilweise bekannt, teilweise käuflich oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen. Die Phenylessigsäuren der Formel (XXVII-a) sind teilweise aus WO 97/01 535, WO 97/36 868 und WO 98/05 638 bekannt oder lassen sich nach den dort beschriebenen Verfahren herstellen.

Die Verbindungen der Formeln (XXVII-b) und (XXXII) sind neu.

25 Man erhält die Verbindungen der Formel (XXVII-b)

$$Y \longrightarrow CH_2\text{-}CO_2H$$
 (XXVII-b)

W, X und Y die oben angegebene Bedeutung haben,

5 beispielsweise, wenn man Phenylessigsäuren der Formel (XXVII-a)

$$Y \longrightarrow CH_2-CO_2H$$
 (XXVII-a)

in welcher

10 W, X, Y und Z' die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Lithiumverbindungen der Formel (XXXIV)

15

in welcher

 R^{21} für C_1 - C_8 -Alkyl oder Phenyl, bevorzugt für n- C_4H_9 steht,

20 und Boronsäureestern der Formel (XXXV)

$$B(OR^8)_3$$
 (XXXV)

in welcher

25

R⁸ die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

Die Verbindungen der Formeln (XXXIV) und (XXXV) sind käufliche Verbindungen.

5 Die Verbindungen der Formel (XXXII)

$$\begin{array}{c} X \\ Y \longrightarrow \\ Z \longrightarrow \\ W \end{array} CO_2R^8 \end{array} \qquad (XXXII)$$

in welcher

W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält man beispielsweise,

wenn man Phenylessigsäureester der Formel (XXXII-a)

15

$$\begin{array}{c} X \\ Y \longrightarrow \\ Z' \longrightarrow W \end{array} CO_2R^8 \qquad (XXXII-a)$$

in welcher

R8, W, X, Y und Z' die oben angegebene Bedeutung haben,

20

mit Boronsäuren der Formel (XII)

in welcher

Z die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Lösungsmittels, einer Base und eines Katalysators (bevorzugt eines der oben genannten Palladiumkomplexe) umsetzt.

Die Phenylessigsäureester der Formel (XXXII-a) sind teilweise aus den Anmeldungen WO 97/01535, WO 97/36868 und WO 98/0563 bekannt oder lassen sich nach den dort beschriebenen Verfahren herstellen.

10

5

Die bei dem obigen Verfahren (C) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (IV)

15 in welcher

A, B, W, W¹, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu.

20

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

Man erhält die Verbindungen der Formel (IV) beispielsweise, wenn man

25 substituierte Phenylessigsäureester der Formel (XXXII)

5 W, X, Y, R⁸ und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit 2-Benzylthio-carbonsäurehalogeniden der Formel (XXXVI)

in welcher

15

A, B und W1 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

in Gegenwart von starken Basen acyliert (siehe z.B. M.S. Chambers, E.J. Thomas, D.J. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1987), 1228).

Die Verbindungen der Formel (XXXII) sind neu. Man erhält Verbindungen der Formel (XXXII) auch wenn man Verbindungen der Formel (XXVII)

$$Y = X CO_2H$$
 (XXVII)

W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

5

in Gegenwart von Alkoholen und wasserentziehenden Mitteln (z.B. konz. Schwefelsäure) verestert,

oder Alkohole mit Verbindungen der Formel (XXIV)

10

in welcher

W, X, Y, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben

15

20

25

acyliert (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953)).

Die Benzylthio-carbonsäurehalogenide der Formel (XXXVI) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (J. Antibiotics (1983), 26, 1589).

Die bei den obigen Verfahren (D), (E) und (F) als Ausgangsstoffe benötigten Halogencarbonylketene der Formel (V) sind neu. Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen (vgl. beispielsweise Org. Prep. Proced. Int., 7, (4), 155-158, 1975 und DE 1 945 703). So erhält man z.B. die Verbindungen der Formel (V)

W, X, Y und Z

die oben angegebenen Bedeutungen haben und

5

20

Hal

für Chlor oder Brom steht,

wenn man

10 substituierte Phenylmalonsäuren der Formel (XXXVII)

in welcher

15 W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Säurehalogeniden, wie beispielsweise Thionylchlorid, Phosphor(V)chlorid, Phosphor(III)chlorid, Oxalylchlorid, Phosgen oder Thionylbromid gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, wie beispielsweise Dimethylformamid, Methyl-Sterylformamid oder Triphenylphosphin und gegebenenfalls in Gegenwart von Basen wie z.B. Pyridin oder Triethylamin, umsetzt.

Die substituierten Phenylmalonsäuren der Formel (XXXVII) sind neu. Sie lassen sich in einfacher Weise nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. z.B. Organikum,

VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 517 ff, EP-A-528 156, WO 97/36868, WO 97/01535 und WO 98/05638).

So erhält man Phenylmaionsäuren der Formel (XXXVII)

5

$$\begin{array}{c} X \\ CO_2H \\ CO_2H \end{array} \tag{XXXVII)}$$

in welcher

W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

wenn man Phenylmalonsäureester der Formel (VI)

$$\begin{array}{c|c} X & CO_2R^8 \\ \hline \\ CO_2R^8 & \end{array} (VI)$$

in welcher

15

W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

zunächst in Gegenwart einer Base und einem Lösungsmittel verseift und anschließend vorsichtig ansäuert (EP-528 156, WO 97/36868, WO 97/01535).

20

Die Malonsäureester der Formel (VI)

WO 99/48869 PCT/EP99/01787

- 103 -

$$Y \xrightarrow{X} CO_2R^8$$

$$CO_2R^8$$

$$CO_2R^8$$

$$CO_2R^8$$

in welcher

W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

sind neu.

5

10

Sie lassen sich nach allgemein bekannten Methoden der Organischen Chemie darstellen (vgl. z.B. Tetrahedron Lett. <u>27</u>, 2763 (1986) und Organikum VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 587 ff.).

Die für das erfindungsgemäße Verfahren (D) als Ausgangsstoffe benötigten Hydrazine der Formel (VII)

15 A-NH-NH-D (VII),

in welcher

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20

sind teilweise bekannt und/oder nach literaturbekannten Methoden herstellbar (vgl. beispielsweise Liebigs Ann. Chem. <u>585</u>, 6 (1954); Reaktionen der organischen Synthese, C. Ferri, Seite 212, 513; Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1978; Liebigs Ann. Chem. 443, 242 (1925); Chem. Ber. 98, 2551 (1965), EP-508 126).

25

Die für das erfindungsgemäße Verfahren (E) als Ausgangsstoffe benötigten Carbonylverbindungen der Formel (VIII)

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

oder deren Silylenolether der Formel (VIIIa)

in welcher

10

A, D und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind käufliche, allgemeine bekannte oder nach bekannten Verfahren zugängliche Verbindungen.

15

Die Herstellung der zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) als Ausgangsstoffe benötigten Ketensäurechloride der Formel (V) wurde bereits oben beschrieben. Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) benötigten Thioamide der Formel (IX)

20

in welcher

A die oben angegebene Bedeutung hat,

sind allgemein in der Organischen Chemie bekannte Verbindungen.

Die bei dem obigen Verfahren (G) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (X)

5

$$R^8O_2C$$
 A
 B
 CO
 X
 X
 X
 X
 Y

in welcher

A, B, Q¹, Q², W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

10

sind neu.

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

15 Man erhält die Verbindungen der Formel (X) beispielsweise, wenn man Verbindungen der Formel (XXXVIII)

in welcher

20

W, X, Y, Z, A, B, Q¹ und Q² die oben angegebene Bedeutung haben,

verestert (vgl. z.B. Organikum, 15. Auflage, Berlin, 1977, Seite 499) oder alkyliert (siehe Herstellungsbeispiel).

5 Die Verbindungen der Formel (XXXVIII)

in welcher

10 A, B, Q¹, Q², W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

sind neu, lassen sich aber nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen (siehe Herstellungsbeispiel).

Man erhält die 5-Aryl-4-ketocarbonsäuren der Formel (XXXVIII) beispielsweise, wenn man 2-Phenyl-3-oxo-adipinsäureester der Formel (XXXIX)

$$\begin{array}{c|c}
X & CO_2R^{8'} \\
Q^1 & Q^2 \\
\hline
Q & A & B
\end{array} CO_2R^8 \qquad (XXXIX)$$

in welcher

20

A, B, D1, D2, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben und

 R^8 und R^8 ' für Alkyl (insbesondere C_1 - C_8 -Alkyl) stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base oder Säure decarboxyliert (vgl. z.B. Organikum, 15. Auflage, Berlin, 1977, Seite 519 bis 521).

5 Die Verbindungen der Formel (XXXIX)

$$\begin{array}{c|c}
X & CO_2R^{\delta'} \\
Q^1 & Q^2 \\
\hline
Q & A & B & CO_2R^{\delta}
\end{array} (XXXIX)$$

in welcher

15

20

10 A, B, Q^1 , Q^2 , W, X, Y, Z, R^8 , $R^{8'}$ die oben angegebene Bedeutung haben, sind neu.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXXIX) beispielsweise,

wenn man Dicarbonsäurehalbesterchloride der Formel (XL),

$$O = C C_2 R^8$$
 (XL)

in welcher

A, B, Q¹, Q² und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

oder Carbonsäureanhydride der Formel (XLI-A)

in welcher

5 A, B, Q¹ und Q² die oben angegebene Bedeutung haben,

mit einem Phenylessigsäureester der Formel (XXXII)

$$Y \longrightarrow X$$
 $OR^{8'}$ (XXXII)

10 in welcher

20

W, X, Y, Z und R8' die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base acyliert (vgl. z.B. M.S. Chambers, E. J. Thomas, D.J. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1987), 1228, vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

Die Verbindungen der Formeln (XL) und (XLI-A) sind teilweise bekannte oder käufliche Verbindungen der Organischen Chemie und/oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen.

Die bei dem obigen Verfahren (H) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (XI)

$$Q^3$$
 Q^4
 Q^5
 Q^6
 Q^6
 Q^6
 Q^7
 Q^8
 Q^8

in welcher

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

sind neu.

5

15

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

Man erhält die 6-Aryl-5-ketocarbonsäureester der Formel (XI) beispielsweise, wenn man 6-Aryl-5-ketocarbonsäuren der Formel (XLII)

in welcher

 $A, B, Q^3, Q^4, Q^5, Q^6, W, X, Y und Z$

die oben angegebene Bedeutung haben,

verestert, (vgl. z.B. Organikum, 15. Auflage, Berlin, 1977, Seite 499).

20 Die Verbindungen der Formel (XLII)

in welcher

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z

die oben angegebene Bedeutung haben,

5

sind neu. Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen, beispielsweise wenn man

substituierte 2-Phenyl-3-oxo-heptandisäureester der Formel (XLIII)

10

$$\begin{array}{c|c}
CO_2R^8 \\
X Q^6 Q^5 Q^4 \\
Q^6 Q^5 Q^4 \\
O A B CO_2R^8
\end{array} (XLIII)$$

in welcher

A, B, Q^3 , Q^4 , Q^5 , Q^6 , W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben und

15

20

 R^8 und R^8 ' für Alkyl (bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl), stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base oder Säure verseift und decarboxyliert (vgl. z.B. Organikum, 15. Auflage, Berlin, 1977, Seite 519 bis 521) (siehe auch Herstellungsbeispiel).

Die Verbindungen der Formel (XLIII)

$$\begin{array}{c|c}
 & CO_2R^{8'} \\
 & X & Q^6 & Q^5 & Q^4 \\
 & Q^6 & Q^5 & Q^4 \\
 & Q^3 & CO_2R^8
\end{array}$$
(XLIII)

in welcher

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y, Z, R⁸ und R^{8'} die oben angegebene Bedeutung haben,

sind neu. Man erhält sie beispielsweise

wenn man Dicarbonsäureester der Formel (XLIV),

10

5

$$Q^5$$
 Q^4
 Q^3
 A
 B
 CO_2R^8
 CO_2R^8
 $(XLIV)$

in welcher

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶ und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

15

mit einem substituierten Phenylessigsäureester der Formel (XXXII)

in welcher

W, X, Y, Z und R8' die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base kondensiert (siehe auch Herstellungsbeispiel).

Die Verbindungen der Formel (XLIV) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren darstellen.

Anstelle der Verbindungen der Formel (XLIV) lassen sich auch die entsprechenden Anhydride einsetzen. Man verfährt dann wie bei der Herstellung der Verbindungen der Formel (X), bei der man von den Anhydriden der Formel (XLI-B) ausgeht. Die Verbindungen der Formel (XLI-B) sind teilweise bekannte oder käufliche Verbindungen.

$$Q^3$$
 A
 B
 Q^4
 Q^5
 Q^6
 Q^6
 Q^6
 Q^6
 Q^8
 $Q^$

Die Verbindungen der Formel (XXXII) wurden bereits bei den Vorstufen für das Verfahren (B) beschrieben.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXXII) beispielsweise auch, indem man substituierte 1,1,1-Trichlor-2-phenylethane der Formel (XLV)

in welcher

5

10

15

20

25

W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

zunächst mit Alkoholaten (z.B. Alkalimetallalkoholaten wie Natriummethylat oder Natriumethylat) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. dem vom Alkoholat abgeleiteten Alkohol) bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, bevorzugt

zwischen 20°C und 120°C, und anschließend mit einer Säure (bevorzugt eine anorganische Säure wie z.B. Schwefelsäure) bei Temperaturen zwischen - 20°C und 150°C, bevorzugt 0°C und 100°C, umsetzt (vgl. DE 3 314 249).

Die Verbindungen der Formel (LXV) sind neu, sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XLV) beispielsweise, wenn man Aniline der Formel (XLVI)

$$\begin{array}{c} X \\ Y \longrightarrow & NH_2 \\ Z \longrightarrow & W \end{array} \hspace{1cm} (XLVI)$$

10

25

in welcher

W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines Alkylnitrits der Formel (XLVII)

$$R^{21}$$
-ONO (XLVII)

in welcher

20 R^{21} für Alkyl, bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl steht,

in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. eines aliphatischen Nitrils wie Acetonitril) bei einer Temperatur von -20°C bis 80°C, bevorzugt 0°C bis 60°C, mit Vinylidenchlorid (CH₂=CCl₂) umsetzt.

Die Verbindungen der Formel (XLVII) sind bekannte Verbindungen der Organischen Chemie. Kupfer(II)-chlorid und Vinylidenchlorid sind lange bekannt und käuflich.

30 Die Aniline der Formel (XLVI) sind teilweise neu.

Man erhält die Aniline der Formel (XLVI) beispielsweise indem man Aniline der Formel (XLVI-a)

$$\begin{array}{c} X \\ Y \longrightarrow \\ Z' \qquad W \end{array} \qquad (XLVI-a)$$

5

in welcher

W, X und Y die oben angegebene Bedeutung haben, und

10 Z' für Chlor oder Brom, bevorzugt für Brom steht,

mit Boronsäuren der Formel (XII)

- 15 in welcher
 - Z die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Lösungsmittels, einer Base und eines Katalysators (bevorzugt eines Palladiumkomplexes, wie z.B. Palladium-tetrakis (triphenylphosphin)) umsetzt.

Die Aniline der Formel (XLVI-a) sind bekannte Verbindungen oder lassen sich im allgemeinen nach bekannten Verfahren herstellen.

Die bei dem obigen Verfahren (I) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formeln (I-1'a) bis (I-8'-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X und Y

- 115 -

die oben angegebene Bedeutung haben und Z' für Chlor und Brom, bevorzugt für Brom steht, sind teilweise bekannt (WO 96/35 664, WO 97/02 243 und WO 98/05 638) oder lassen sich gemäß den dort beschriebenen Verfahren oder nach Verfahren (A) bis (H) herstellen.

5

Die Boronsäuren der Formel (XII)

in welcher

10

Z die oben angegebene Bedeutung hat,

sind teilweise käuflich oder lassen sich nach allgemein bekannten Verfahren in einfacher Weise herstellen.

15

Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (J), (K), (L), (M), (N), (O) und (P) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Säurehalogenide der Formel (XIII), Carbonsäureanhydride der Formel (XIV), Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethioester der Formel (XV), Chlorameisensäureester oder Chlordithioameisensäureester der Formel (XVI), Sulfonsäurechloride der Formel (XVII), Phosphorverbindungen der Formel (XVIII) und Metallhydroxide, Metallalkoxide oder Amine der Formel (XIX) und (XX) und Isocyanate der Formel (XXI) und Carbamidsäurechloride der Formel (XXII) sind allgemein bekannte Verbindungen der Organischen bzw. Anorganischen Chemie.

25

20

Die Verbindungen der Formeln (VII), (VIII), (IX), (XIII) bis (XXIII), (XXVI), (XXVIII), (XXXVI), (XXXVI), (XL), (XLI) und (XLIV) sind darüber hinaus aus den eingangs zitierten Patentanmeldungen bekannt und/oder lassen sich nach den dort angegebenen Methoden herstellen.

Das Verfahren (A) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (II), in welcher A, B, D, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

5

10

15

20

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol.

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsge-

mäßen Verfahrens (A) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

25

30

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

5

10

15

20

25

30

WO 99/48869 PCT/EP99/01787

Das erfindungsgemäße Verfahren (A) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (II) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa doppeltäquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (B) ist dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Formel (III), in welcher A, B, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol eingesetzt werden.

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natrium-

hydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

5

15

20

25

Das erfindungsgemäße Verfahren (B) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (III) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (IV) in welcher A, B, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Säure und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels intramolekular cyclisiert.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Chloroform, Ethylenchlorid, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol eingesetzt werden.

Gegebenenfalls kann auch die eingesetzte Säure als Verdünnungsmittel dienen.

Als Säure können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen anorganischen und organischen Säuren eingesetzt werden wie z.B. Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure, Alkyl-, Aryl- und Haloalkylsulfonsäuren, insbesondere halogenierte Alkylcarbonsäuren wie z.B. Trifluoressigsäure.

5

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

10

15

20

Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (IV) und die Säure z.B. in äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch gegebenenfalls auch möglich, die Säure als Lösungsmittel oder als Katalysator zu verwenden.

Die Verfahren (D-α) und (D-β) sind dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (V) oder (VI), in welchen W, X, Y, Z, R⁸ und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben mit Verbindungen der Formel (VII), in welcher A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei den erfindungsgemäßen Verfahren (D-α) und (D-β) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie, nur im Fall, daß Verbindungen der Formel (VI)

eingesetzt werden, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol.

5

10

15

20

30

Als Base kommen in dem Fall, daß Verbindungen der Formel (V) eingesetzt werden, anorganische Basen, insbesondere Alkali- oder Erdalkalicarbonate wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Calciumcarbonat sowie organische Basen wie beispielsweise Pyridin oder Triethylamin in Betracht und in dem Fall, daß Verbindungen der Formel (VI) eingesetzt werden, Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)-ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) in Betracht, ferner Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium, Alkalimmetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat und Kalium-tert-butylat.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (D-α) und (D-β) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 150°C.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (D-α) und (D-β) werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (D-α) und (D-β) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (V) und (VII) oder (VI) und (VII) und die gegebenenfalls eingesetzte deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (E) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Carbonylverbindungen der Formel (VIII) oder deren Enolether der Formel (VIII-a) mit Ketensäurehalogeniden der Formel (V) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (E) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid oder N-Methyl-pyrrolidon.

Als Säureakzeptoren können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante E) alle üblichen Säureakzeptoren verwendet werden.

15

30

10

5

Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecan (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin.

- Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante E) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Zweckmäßigerweise arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 220°C.
- Das erfindungsgemäße Verfahren (E) wird zweckmäßigerweise unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (VIII) und (V), in welchen A, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und Hal für Halogen steht, und gegebenenfalls die Säureakzeptoren im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist

5

10

20

25

jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) zu verwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (F) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Thioamide der Formel (IX) mit Ketensäurehalogeniden der Formel (V) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante F) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon.

Als Säureakzeptoren können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) alle üblichen Säureakzeptoren verwendet werden.

Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecan (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Zweckmäßigerweise arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 220°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (F) wird zweckmäßigerweise unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (IX) und (V), in welchen A, W, X, Y und Z die oben

WO 99/48869

- 123 -

angegebenen Bedeutungen haben und Hal für Halogen steht und gegebenenfalls die Säureakzeptoren im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) zu verwenden.

5

20

25

30

Das Verfahren (G) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (X), in welcher A, B, Q¹, Q², W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (G) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol eingesetzt werden.

Als Basen (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (G) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (Methyltrialkyl(C8-C10)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetall-alkoholate, wie Natriummethylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

WO 99/48869 - 124 -

PCT/EP99/01787

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (G) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -75°C und 250°C, vorzugsweise zwischen -50°C und 150°C.

5

10

15

20

Das erfindungsgemäße Verfahren (G) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (G) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (X) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (H) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (XI), in welcher A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart von Basen einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (H) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol eingesetzt werden.

Als Basen (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (H) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden.

25

Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (Methyltrialkyl(C8-C10)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetall-alkoholate, wie Natrium-methylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

5

10

15

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (H) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (H) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

- Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (H) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (XII) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.
- Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (I) sind Palladium(O)-Komplexe als Katalysator geeignet. Bevorzugt wird beispielsweise Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium. Gegebenenfalls können auch Palladium(II)-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise PdCl₂.
- Als Säureakzeptoren zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (I) kommen anorganische oder organische Basen in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise

Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydroxide, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natrium-, Kalium-, Barium- oder Ammoniumhydroxid, Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Ammoniumacetat, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumcarbonat, Natriumhydrogen- oder Kaliumhydrogencarbonat, Alkalifluoride, wie beispielsweise Cäsiumfluorid, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylbenzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

10

15

20

25

30

5

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (I) kommen Wasser, organische Lösungsmittel und beliebige Mischungen davon in Betracht. Beispielhaft seien genannt: aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Dicalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlor-, Trichlorethan oder Tetrachlorethylen; Ether, wie Diethyl-, Diisopropyl-, Methyl-t-butyl-, Methyl-t-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether oder Anisol; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, iso-, sek.- oder tert.-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonomethylether; Wasser.

Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (I) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und +140°C, bevorzugt zwischen 50°C und +100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (I) werden Boronsäure der Formel (XII), in welcher Z die oben angegebene Bedeutung hat und Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, im molaren Verhältnis 1:1 bis 3:1,

WO 99/48869 - 127 -

PCT/EP99/01787

vorzugsweise 1:1 bis 2:1 eingesetzt. Vom Katalysator setzt man im allgemeinen 0,005 bis 0,5 Mol, vorzugsweise 0,01 Mol bis 0,1 Mol pro Mol der Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) ein. Die Base setzt man im allgemeinen in einem Überschuß ein.

5

Das Verfahren $(J-\alpha)$ ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) jeweils mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (XIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

10

15

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (J-α) alle gegenüber den Säurehalogeniden inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüberhinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zuläßt, kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

20

25

Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (J-α) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecen (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

- 128 -

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (J-α) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (J-α) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) und das Carbonsäurehalogenid der Formel (XIII) im allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäurehalogenid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

10

Das Verfahren (J-ß) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (XIV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

15

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (J-ß) vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im übrigen kann auch ein im Überschuß eingesetztes Carbonsäureanhydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

20 nungsmittel fungieren

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen beim Verfahren (J-ß) vorzugsweise diejenigen Säurebindemittel in Frage, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen.

25

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (J-ß) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

30

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (J-B) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) und das Carbonsäureanhydrid der

- 129 -

Formel (XIV) im allgemeinen in jeweils angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

- Im allgemeinen geht man so vor, daß man Verdünnungsmittel und im Überschuß vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.
- Das Verfahren (K) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) jeweils mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethiolestern der Formel (XV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.
- Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (K) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBU, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetalloxide, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (K) alle gegenüber den Chlorameisensäureestern bzw. Chlorameisensäurethiolestern inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

25

30

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (K) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Arbeitet man in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und eines Säurebindemittels, so liegen die Reaktionstemperaturen im allgemeinen zwischen -20°C und +100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (K) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

10

15

5

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (K) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethiolester der Formel (XV) im allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

- Das erfindungsgemäße Verfahren (L) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) jeweils mit Verbindungen der Formel (XVI) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.
- Beim Herstellungsverfahren (L) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlordithioameisensäureester der Formel (XVI) bei 0 bis 120°C, vorzugsweise bei 20 bis 60°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Sulfone, Sulfoxide, aber auch Halogenalkane.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat das Enolatsalz der Verbindungen (I-1-a) bis (I-8-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

20

10

15

Das erfindungsgemäße Verfahren (M) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) jeweils mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XVII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

25

Beim Herstellungsverfahren (M) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-1-a bis I-8-a) ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid der Formel (XVII) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

- 132 -

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindungen (I-1-a) bis (I-8-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (N) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) jeweils mit Phosphorverbindungen der Formel (XVIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (N) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Formeln (I-1-e) bis (I-8-e) auf 1 Mol der Verbindungen (I-1-a) bis (I-8-a), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (XVIII) bei Temperaturen zwischen -40°C und 150°C, vorzugsweise zwischen -10 und 110°C um.

10

15

20

25

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Alkohole, Sulfide, Sulfone, Sulfoxide etc.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

10

15

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate oder Amine. Beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden der organischen Chemie. Die Reinigung der anfallenden Endprodukte geschieht vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum.

- Das Verfahren (O) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) mit Metallhydroxiden bzw. Metallalkoxiden der Formel (XIX) oder Aminen der Formel (XX), gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.
- Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (O) vorzugsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, aber auch Wasser eingesetzt werden.
- Das erfindungsgemäße Verfahren (O) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen -20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (P) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) jeweils mit (P-α) Verbindungen der Formel (XXI) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder (P-β) mit Verbindungen der Formel (XXII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

10

5

Bei Herstellungsverfahren (P- α) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (XXI) bei 0 bis 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide.

Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als Katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat eingesetzt werden. Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

Beim Herstellungsverfahren (P-ß) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid der Formel (XXII) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 0 bis 70°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe.

25

20

5

10

15

20

25

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung (I-1-a) bis (I-8-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Triethylamin oder Pyridin genannt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Die Wirkstoffe eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spec.

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.

30 Aus der Ordnung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. Onychiurus armatus.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica, Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus differentialis, Schistocerca gregaria.

5

10

15

20

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Reticulitermes spp..

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp..

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. Trichodectes spp., Damalinea spp.

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Frankliniella occidentalis, Hercinothrips femoralis, Thrips palmi, Thrips tabaci.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp. Psylla spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp. Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Spodoptera exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella,

Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Acanthoscelides obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varive stis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Antho nomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Cono derus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solsti tialis, Costelytra zealandica.

15

10

5

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp.,

Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala,
Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp.,
Liriomyza spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia
spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis
capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.

25

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.. Aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp.,

Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp.,

Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp.,

5

10

15

30

4-6-

Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeichnen sich durch eine hohe insektizide und akarizide Wirksamkeit nach Blatt- und Bodenanwendung aus.

Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten einzetzen, wie beispielsweise gegen die Larven des Meerrettichblattkäfers (Phaedon cochleariae), gegen die Larven der grünen Reiszikade (Nephotettix cincticeps) und gegen die Larven der grünen Pfirsichblattlaus (Myzus persicae).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können weiterhin als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die zur Unkrautbekämpfung notwendigen Dosierungen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe liegen zwischen 0,001 und 10 kg/ha, vorzugsweise zwischen 0,005 und 5 kg/ha.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

<u>Dikotyle Unkräter der Gattungen:</u> Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotola, Lindernia, Lamium, Veronica,

Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

<u>Dikotyle Kulturen der Gattungen:</u> Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus,
 Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis,
 Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cycnodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Sachharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

20

25

30

10

15

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich sehr gut zur selektiven Bekämpfung monokotyler Unkräuter in dikotylen Kulturen im Vor- und Nachlaufverfahren. Sie

- 140 -

können beispielsweise in Baumwolle oder Zuckerrüben mit sehr gutem Erfolg zur Bekämpfung von Schadgräser eingesetzt werden.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

15

20

5

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

25

30

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie

synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfo-

nate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel

kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

5

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

- Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.
- Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 % und daneben bevorzugt Streckmittel und/oder oberflächenaktive Mittel.
- Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

Besonders günstige Mischpartner sind z.B. die folgenden:

Fungizide:

5

2-Aminobutan; 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoro-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoxyimino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxyquinolinsulfat; Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyano-phenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino-[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos,

10 Anilazin, Azaconazol,

Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate,

Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb,

15 Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram,

Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon,

Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol,

Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl, Furmecyclox,

25 Guazatine,

Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan, Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,

Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil,

Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin,

Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Phthalid, Pimaricin, Piperalin, Polycarbamate, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propi-

5 conazole, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon,

Quintozen (PCNB),

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolylfluanid, Triadimefon, Triadimenol,

Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol, Validamycin A, Vinclozolin,

Zineb, Ziram.

Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, AC 303 630, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus thuringiensis, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxim,

25 Butylpyridaben,

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA 157 419, CGA 184699, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin,

30 Cyromazin,

WO 99/48869 PCT/EP99/01787

- 144 -

Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,

Edifenphos, Emamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etrimphos,

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Flucycloxuron, Flucythrinat, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,

10 HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,

Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin, Lambda-cyhalothrin, Lufenuron,

Malathion, Mecarbam, Mevinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methacrifos, Methacrifos, Methodophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Mono-

15 crotophos, Moxidectin,

Naled, NC 184, NI 25, Nitenpyram,

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,

Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenofos,

Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen, Quinalphos,

RH 5992,

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,

Tebufenozid, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenox, Thiodicarb, Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, XMC, Xylylcarb, YI 5301 / 5302, Zetamethrin.

5

WO 99/48869 PCT/EP99/01787

- 145 -

Herbizide:

5

10

15

20

25

30

beispielsweise Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie z.B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4 D. 2,4 DB, 2,4 DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxyalkansäureester, wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfop-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon; Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham; Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z.B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuronmethyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarbamate, wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige. wie z.B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.

Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann ferner in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

15

20

5

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp..

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp..

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie

Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp.,

Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp.,

Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp..

Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp..

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattela germanica, Supella spp..

15

20

25

30

5

Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Metasowie Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodorus spp., Otabius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemaphysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp..

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse,

- 148 -

5

10

15

20

30

Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitonal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

Außerdem wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel

(I) eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

5

15

25

30

Käfer wie

Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

Hautflügler wie

10 Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Termiten wie

Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

Borstenschwänze wie

Lepisma saccharina.

20 Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz und Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen: Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen,

Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

5

10

15

20

25

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb

WO 99/48869 PCT/EP99/01787
- 151 -

30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

5

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise - Monochlornaphthalin, verwendet.

15

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, daß das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und daß das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

25

30

20

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches durch ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

5

10

15

20

25

PCT/EP99/01787

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällem vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

30 Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphos10

20

25

phat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

5 Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organischchemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner seien Insektizide, wie Chlorpyriphos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron und Triflumuron, sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolylfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octyl-isothiazolin-3-on genannt.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Beispiel I-1a-1

5

1,93 g der oben gezeigten Bromverbindung in 20 ml 1,2-Dimethoxyethan werden bei 20°C mit 1,6 g 4-Trifluormethoxyphenylboronsäure und 0,29 g Tetrakis(trisphenylphosphin)palladium versetzt. Man rührt 15 Minuten bei 20°C, gibt 15 ml 20 %ige Natriumcarbonatlösung zu und rührt einen Tag bei 80°C. Die Lösung wird filtriert und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die wäßrige Phase wird bei 0 bis 10°C mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, bis zur Trockne im Vakuum eingeengt und der Rückstand mit Methylenchlorid/Essigester 3:1 als Laufmittel an Kieselgel chromatographiert.

15

10

Ausbeute 0,40 g (17 % der Theorie); Fp.: 143°C.

Beispiel I-1a-14

Zu 2,6 g Kalium-tert.-butylat in 7 ml absolutem Dimethylformamid (DMF) tropft man bei 80°C 4,42 g der Verbindung gemäß Beispiel (II-10) in 9 ml absolutem DMF und rührt bei dieser Temperatur, bis die Reaktion beendet ist (dünnschichtchromatographische (DC) Kontrolle). Nach dem Abkühlen gibt man 90 ml Eiswasser zu und säuert bei 0°C bis 10°C mit konz. Salzsäure auf pH 2 an. Man saugt ab, wäscht mit Eiswasser, trocknet und kocht mit Methyl-tert.-butylether (MTBE)/n-Hexan aus.

Ausbeute 2,81 g (68 % der Theorie), Fp.: 204°C.

In Analogie zu den Beispielen I-1-a-1 und I-1-a-14 und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung von Verbindungen der Formel I-1-a wurden folgende Verbindungen hergestellt:

BspNr.	W	×	Y	VI	V2	Q	A	<u>a</u>	Fp. (°C)	Isomer
I-1-a-2*	CH ₃	СН3	Н	Н	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		>240	В
I-1-a-3*	CH ₃	СН3	Н	4-CI	Н	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		>240	В
I-1-a-4*	CH ₃	OCH ₃	Н	4-CI	H	Н	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		>240	В
I-1-a-5*	CH ₃	СН3	CH ₃	4-CI	H	Н	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		>240	8
I-1-a-6*	СН3	СН3	СН3	Н	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		>240	B
I-1-a-7*	СН3	CH ₃	Н	4-CI	Н	Н	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -		>250	
I-1-a-8*	CH ₃	СН3	Н	Н	Н	Н	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -	X	>240	
I-1-a-9*	Н	CI	H	4-CI	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -CH-OCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		>240	В
I-1-a-10*	Н	CI	H	Н	H	Н	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		>240	В
I-1-a-11* ·	Н	СН3	CH ₃	Н	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -		>240	В
I-1-a-12*	H	CI	осн3	4-CI	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		>240	B
I-1-a-13*	Н	CI	OCH ₃	Н	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	2- 134	34	β

Fortsetzung Tabelle mit Verbindungen der Formel I-a

BspNr.	W	×	Y	VI	V2	D	А	В	Fp. (°C)	Isomer
I-1-a-14	Н	СН3	CH ₃	2-CI	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H ₂) ₂ -	204	β
I-1-a-15	CH ₃	CH ₃	Н	4-CI	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -0-(CH ₂) ₂ -		156	,
I-1-a-16*	H	CH ₃	Н	4-CI	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	.H ₂) ₂ -	185	β
I-1-a-17	Н	CH ₃	Н	4-CI	Н	Н	-СН ₂ -СНСН ₃ -О-(СН ₂) ₂ -	-2(2)	>245	β
I-1-a-18	Н	CH ₃	H	4-Cl	Н	Н	-СН3	СН3	222	ı
I-1-a-19	CH ₃	CH ₃	Н	4-CI	Н	Н	-CH ₂ -CHCH ₃ -O-(CH ₂) ₂ -	-2(2)	185	В
I-1-a-20	CH ₃	CH ₃	Н	4-CI	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		>250	
I-1-a-21	Н	СН3	Н	4-CI	Н	Н	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -		>240	•
I-1-a-22	Н	CH ₃	Н	4-Cl	Н	H	-(CH ₂) ₂ -0-(CH ₂) ₂ -		>240	
I-1-a-23	H	СН3	СН3	4-CI	Н	Н	-CH ₂ -CHCH ₃ -O-(CH ₂) ₂ -	-2(2)	208	β
I-1-a-24	Н	C ₂ H ₅	Н	4-CI	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	.H ₂) ₂ -	138	β
I-1-a-25	Н	СН3	СН3	4-CI	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H ₂) ₂ -	238	В
I-1-a-26	Н	СН3	CH_3	4-CI	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		>250	
I-1-a-27	н	CH ₃	СН3	4-CI	Н	Н	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -		>235	

* hergestellt via Suzuki-Kupplung analog Bsp. I-1-a-1

Beispiel I-1-b-1

- Zu 1 g der Verbindung gemäß Beispiel (I-1-a-16) und 0,5 ml Triethylamin in 30 ml Essigsäureethylester (EE) gibt man unter Rückfluß 0,4 ml Isobuttersäurechlorid und rührt, bis die Reaktion beendet ist (DC-Kontrolle). Es wird eingeengt und chromatographisch an Kieselgel gereinigt.
- Laufmittel Methylenchlorid/EE 10/1Ausbeute 0,15 g (11 % der Theorie), Fp.: 201°C.

Analog zu Beispiel (I-1-b-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I-1-b) wurden folgende Verbindungen hergestellt:

$$R^1$$
 A
 D
 V^1
 V^1
 V^2
 V^2

15

Bsp	W	X	Y	VI	V ²	D	A	В	R	Fp.°C	Isomer
Nr.		İ									
I-1-	Н	CH ₃	Н	4-CI	Н	H	СН2-СНСН	3-O-(CH ₂) ₂ -	i-C ₃ H ₇	>230	β
b-2	l							_		1	

Beispiel I-1-c-1

- Zu 1 g der Verbindung gemäß Beispiel (I-1-a-16) und 0,5 ml Triethylamin in 30 ml Methylenchlorid gibt man bei 0°C 0,35 g Chlorameisensäureethylester und rührt einen Tag bei 20°C. Es wird eingeengt und der Rückstand chromatographisch an Kieselgel gereinigt.
- 10 Laufmittel Methylenchlorid/EE 10/1 Ausbeute 0,12 g, Fp.: 194°C.

15

Analog zu Beispiel (I-1-c-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I-1-c) wurden folgende Verbindungen hergestellt:

Bsp	W	Х	Y	VI	V ²	D	A	В	M	R ²	Fp.°C	Isomer
Nr.												
I-1-	Н	CH ₃	Н	CI	H	Н	-СН2-СНС	H ₃ -O-(CH ₂) ₂ -	0	C ₂ H ₅	187	β
c-2												
I-1-	Н	СН3	Н	CI	Н	Н	-CH ₂ -O-(CH	I ₂) ₃ -	0	C ₂ H ₅	>240	-
c-3												
I-1-	Н	СН3	Н	CI	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -CH	OCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	0	i-C ₄ H ₉	168	β
c-4												
]-]-	Н	СН3	Н	CI	Н	Н	СН3	CH ₃	0	C ₂ H ₅	149	-
c-5												1

Beispiel II-1

5

5 g der Verbindung gemäß Beispiel (XXVII-5) und 7,6 ml Thionylchlorid werden auf 80°C erhitzt, bis die Gasentwicklung beeendet ist. Überschüssiges Thionylchlorid wird entfernt, der Rückstand in 20 ml Acetonitril aufgenommen (Lösung 1).

10 Man legt 4,61 g der Verbindung

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2 \text{CH}_3 \end{array} \times \text{HCI}$$

in 20 ml Acetonitril vor, gibt 6,1 g gemahlenes Kaliumcarbonat zu, tropft bei 0-10°C Lösung 1 zu und rührt noch 1 Stunde bei Raumtemperatur. Die Mischung wird auf 250 ml Eiswasser gegossen. Man extrahiert mit Methylenchlorid, wäscht mit 0,5 N HCl und engt ein. Der Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel Methylenchlorid/EE 3/1), Ausbeute 5 g, Fp.: 91°C.

Analog zu Beispiel II-1 und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung der Verbindungen der Formel (II) erhält man folgende

Beispiele der Formel (II)

BspNr.	W	×	Y	VI	V2	Q	A B	R8	Fp. (°C) Isomer	Isomer
11-2	Н	CH_3	Н	4-CI	Н	Н	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	125	•
II-3	Н	СН3	СН3	4-CI	Н	Н	-CH ₂ -CHCH ₃ -O-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	9/	В
11-4	Н	СН3	H	4-CI	Н	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	179	
11-5	СН3	CH ₃	CH_3	4-Cl	Н	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	186	В
9-11	CH ₃	СН3	СН3	4-Cl	Н	Н	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -	CH ₃	169	1
11-J	СН3	СН3	СН3	4-CI	H	Н	-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	- CH ₃	194	В
8-II	CH ₃	CH ₃	Н	4-CI	Н	Н	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -	CH ₃	123	1
6-II	Н	C ₂ H ₅	Н	4-CI	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	109	β
II-10	Н	CH ₃	СН3	2-CI	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	121	β

Fortsetzung Tabelle mit Verbindungen der Formel (II)

Isome	•	В	-	В		В	-	1
Fp. (°C) Isomer	591	139	185	145	154	92	137	166
К°	CH ₃	СН3	CH ₃	CH_3	СН3	СН3	CH ₃	$ m CH_3$
В	-ã				CH ₃			
A	-(CH ₂) ₂ -0-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	-CH ₂ -CH CH ₃ -O-(CH ₂) ₂ -	$ m CH_3$	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -
a	Н	Н	Н	H	Н	Н	H	Н
V2	H	Н	Н	Н	Н	Н	Н	H
VI	4-CI	4-CI	4-CI	4-CI	4-CI	4-CI	4-CI	4-CI
Y	Н	н	Н	H	Н	СН3	CH_3	СН3
×	CH_3	СН3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH_3	СН3
M	CH_3	Н	Н	Н	Н	н	Н	Н
BspNr.	II-11	II-12	II-13	II-14	II-15	II-16	II-17	11-18

- 163 -

Beispiel (I-2-a-1)

5

10

$$CH_3O$$
 CH_3
 CH_3O
 CH_3
 CH_3O
 CH_3
 CH_3O
 CH_3
 $CH_$

Zu 1,55 g der o.g. Brom-Verbindung erhältlich gemäß den Beispielen aus WO 97/36868, 0,73 g 4-Chlorphenylboronsäure und 0,27 g Tetrakis-triphenylphoshin-palladium in 20 ml Dimethoxyethan gibt man 19,5 ml 20 %ige Natriumcarbonat-lösung und rührt 4 Stunden bei 80°C. Man versetzt mit 1N NaOH und extrahiert 2 mal mit Ether. Die alkalische Phase wird filtriert und mit vedünnter Salzsäure angesäuert. Man saugt ab und trocknet. Ausbeute 0,36 g, Fp. 260-263°C.

Analog zu Beispiel I-2-a-1 bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I-2-a) erhält man folgende

Beispiele der Formel (I-2-a)

BspNr.	W	×	Y	VI	∇^2	A B	Fp	Fp. (°C)
I-2-a-2	CH ₃	CH ₃	Н	4-CI	Н	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		243-245
I-2-a-3	H	CI	Н	4-CI	Н	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	(1)	

1) ¹H-NMR (300 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 3,27,3,29$ (2s, 3H, OCH_3), 7,51-7,71 (m, 7H, $Ar\underline{H}$) 12,6 (br, 1H, OH).

Beispiel I-2-b-1

- 0,125 g (0,3 mmol) der Verbindung I-2-a-2 werden in absolutem Methylenchlorid vorgelegt mit 0,04 g (0,36 mmol) Triethylamin versetzt und bei 0-10°C 0,04 g (0,36 mmol) Isobuttersäurechlorid zugetropft. Die Mischung wird über Nacht gerührt, anschließend einmal mit 10 %iger Zitronensäure und einmal mit 10 %iger Natronlauge gewaschen, die organische Phase getrocknet und eingeengt.
- 10 Ausbeute: 0,1 g Öl

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2,06, 2,07 (2s, 3H, Ar CH₃), 2,24, 2,25 (2s, 3H, Ar CH₃), 2,61 (m, 1H, C<u>H</u>(CH₃)₂), 3,35, 3,40 (2s, 3H, OCH₃), 7,09 (s, 2H, ArH), 7,16, 7,19 (AA', BB', 1H, Ar-H), 7,35, 7,37 (AA', BB', 2H, ArH).

10

Beispiel I-2-c-1

Herstellung analog zu Beispiel I-2-b-1 durch Umsetzung der Verbindung gemäß
Beispiel I-2-a-2 mit Chlorameisensäure-ethylester. Öl

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1,10, (t, 3H, O-CH₂CH₃), 2,08, (2s, 3H, Ar CH₃), 2,24, 2,25 (2s, 3H, Ar<u>CH₃</u>), 3,36, 3,40 (2s, 3H, OCH₃), 7,11 (2s, 2H, ArH), 7,18, 7,21 (AA', BB', 2H, ArH), 7,35, 7,38 (AA', BB', 2H, ArH).

Beispiel I-3-a-1

44 g der Verbindung gemäß Beispiel IV-1 und 92 ml Trifluoressigsäure werden in 210 ml Toluol über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Es wird eingeengt und der Rückstand in 600 ml Wasser und 200 ml MTBE aufgenommen. Durch Zugabe von NaOH wird auf pH 14 eingestellt und dann 2 mal mit MTBE extrahiert. Die wässrige Phase wird in 1 l 1N HCl getropft. Man rührt 2 Stunden, extrahiert mit Methylen-chlorid und engt ein. Zur Reinigung wird der Rückstand mt ca. 200 ml MTBE/Cyclohexan 8/1 verrührt, abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 5,9 g, Fp. 232-235°C.

Analog zu Beispiel (I-3a-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I-3-a) erhält man folgende Verbindungen

A
$$B$$
 S O W V^2 $(I-3-a)$

BspNr.	W	X	Y	V^1	V^2	A	В	Fp. (°C)
I-3-a-2	Н	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	-(C	H ₂) ₅ -	245-247
I-3-a-3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	-(C	H ₂) ₅ -	248-250

Beispiel I-3-b-1

5

10

Herstellung analog Beispiel I-2-b-1, durch Umsetzung der Verbindung gemäß Beispiel I-3-a-2 mit Isovaleriansäurechlorid.

¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO): δ =0,9 (d, 6H, CH-C<u>H</u>₃); 1,2-2,0 (m, 10H, Cyclohexyl-H); 2,1, 2,2 (s, 6H, 2xArCH₃); 6,85-7,5 (m, 6H, ArH) ppm.

Beispiel I-3-c-1

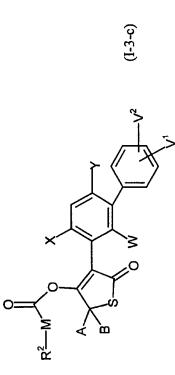
Herstellung analog Beispiel I-2-c-1, durch Umsetzung der Verbindung gemäß Beispiel I-3-a-3 mit Chlorameisensäureethylester. Öl.

¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO): δ =0,95 (t, 3H, CH₂CH₃); 1,3-1,9 (m, 10H, Cyclohexyl-H); 1,9 (s, 3H, ArCH₃); 2,1 (s, 6H, 2 x Ar-CH₃); 4,0 (g, 2H, OCH₂);

10 7,0-7,5 (m, 5H, Ar-H) ppm.

Analog zu Beispiel (I-3-c-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I-3-c) erhält man folgende

Verbindungen



BspNr.	W	×	Y	VI	Λ2	A	В	M	\mathbb{R}^2	Fp. (°C)
I-3-c-2	Н	CH_3	СН3	4-CI	Н	-(CH ₂)5-		0	C_2H_5	l <u>Ö</u> I

5

Beispiel IV-1

A: 15 g (53,5 mmol) der Verbindung

werden auf übliche Weise mit 9,63 g (80,3 mmol) Thionylchlorid in das entsprechende Säurechlorid überführt und in 30 ml Tetrahydrofuran (THF) gelöst.

B: Zu 45,8 ml (96,3 mmol, 1,1 eq) Lithiumdiisopropylamid (LDA)-Lösung in 100 ml THF tropft man bei 0°C 27 g (87,5 mmol) der Verbindung gemäß Beispiel XXXII-2, rührt 30 Minuten bei dieser Temperatur und tropft dann die unter A hergestellte Lösung zu. Ohne Kühlung wird noch 1 Stunde gerührt. Man setzt 300 ml MTBE und einige Tropfen Wasser zu, wäscht 2 mal mit je 300 ml 10 %iger NH₄Cl-Lösung und engt ein. Ausbeute 44 g. Öl.

¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO): δ =1,2-2,0 (m, 10H, Cyclohexyl-H); 2,25 (s, 3H, Ar-CH₃); 3,1 (dd, 2H, SCH₂); 3,6-3,7 (s, 6H, 2xOCH₃); 6,7-7,7 (m, 12H, Ar-H) ppm.

Beispiel I-7-a-1

5 5,3 g (12,8 mmol) der Verbindung gemäß Beispiel X-1 werden in 20 ml DMF vorgelegt mit 2,2 g (19,2 mmol, 1,5 eq) Kalium-ter.-butylat versetzt und 1 Stunde auf 80°C erwärmt (DC-Kontrolle),

Dann läßt man das Gemisch langsam in ca. 0,6 l 1N HCl (unter Eiskühlung)

zulaufen, saugt ab und trocknet. Ausbeute 4,85 g, Fp. 224-226°C.

Analog zu Beispiel (I-7-a-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I-7-a) erhält man folgende Verbindungen

BspNr.	W	X	Y	V ¹	V^2	A	В	Fp. (°C)
I-7-a-2	Н	CH ₃	Н	4-Cl	Н	-(C	H ₂) ₅ -	223-224
I-7-a-3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	-(C	H ₂) ₅ -	>250

Beispiel I-7-b-1

5

10

Herstellung analog Beispiel (I-2-b-1) durch Umsetzung der Verbindung gemäß Beispiel (I-7-a-1) mit Isovaleriansäurechlorid. Ausbeute 1,26 g eines Öls.

¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO): δ =0,95 (d, 6H, 2xCH-CH3); 1,2-1,8 (m, 10H, Cyclohexyl-H); 2,1, 2,2 (s, 6H, 2xAr-CH₃); 6,8-7,5 (m, 6H, Ar-H) ppm.

10

Beispiel I-7-c-1

Herstellung analog Beispiel (I-2-c-1) durch Umsetzung der Verbindung gemäß Beispiel (I-7-a-3) mit Chlorameisensäureethylester. Ausbeute 1,3 g. Wachs.

¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO): 1,2 (t, 3H, CH₂CH₃); 1,3-1,8 (m, 10H, Cyclohexyl); 1,65, 1,9, 2,05 (s, 3 x 3H, Ar-CH₃); 3,05 (bs, 2H, Cyclopentyl CH₂); 4,2 (q, 2H, OCH₂); 7,0 - 7,5 (m, 5H, Ar-H).

Analog zu Beispiel (I-7-c-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I-7-c) erhält man folgende Verbindungen

B	spNr.	W	X	Y	V1	V^2	A	В	M	R ²	Fp. (°C)
I-	7-c-2	Н	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	-(CH ₂) ₂ -		0	C ₂ H ₅	Öl

5 Beispiel X-1

24 g Rohprodukt der Verbindung gemäß Beispiel (XXXVIII-1) werden in 140 ml Aceton mit 8,2 g Kaliumcarbonat und 25,4 g Methyliodid 16 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert, engt ein und reinigt den Rückstand an Kieselgel: Laufmittel, Methylenchlorid/Petrolether 2/1, schließlich reines Methylenchlorid. Ausbeute 5,6 g.

¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO): δ =1,2-1,8 (m, 10H, Cyclohexyl H); 2,1, 2,2 (s, 6H, 2xAr-CH₃); 2,9, 3,8 (s, 4H, 2xCOCH₂); 3,5 (s, 3H, OCH₃); 6,95-7,5 (s, 6H, Ar-H) ppm.

10

Beispiel XXXVIII-1

Zu einer Lösung von 30 ml LDA-Lösung (2 m, 1,1 eq) in 60 ml THF wird eine Lösung von 17,9 g der Verbindung gemäß Beispiel XXXII-1 bei -15°C getropft und 1 Stunde bei 0°C gerührt. Dann wird bei -15°C eine Lösung von 6,1 g der Verbindung gemäß Beispiel XLI-1 in 10 ml THF getropft. Man rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur, gibt 100 ml Wasser und 24 g Ammoniumchlorid zu und säuert mit konz. HCl an. Das Zwischenprodukt wird mit Ether extrahiert. Man engt ein und erhitzt den Rückstand zwei Tage mit 60 g KOH in 220 ml Wasser. Nach dem Abkühlen wird mit konz. HCl angesäuert und mit Ether extrahiert. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt. Ausbeute 24 g.

Beispiel XLI-1

100 g der Verbindung CO₂H werden über Nacht in 500 ml Essig-

säureanhydrid unter Rückfluß erhitzt. Man engt ein, löst in wenig Methylenchlorid und versetzt mit n-Hexan. Man beläßt über Nacht im Kühlschrank, saugt ab und trocknet. Ausbeute 74,8 g.

Beispiel I-8-a-1

10

5

Zu 2,1 g der Verbindung gemäß Beispiel (XI-1) in 10 ml DMF gibt man 0,95 g Kalium-tert.-butylat und erhitzt 2 Stunden auf 80°C. Unter Eiskühlung läßt man das Gemisch langsam in ca. 1 l 1N HCl laufen und saugt den Niederschlag ab. Ausbeute 0,2 g.

15

¹H-NMR, (400 MHz, d₆-DMSO): δ =1,1 (s, 6H, C-CH₃); 1,85 (m, 2H, COCH₂CH₂); 2,0 (s, 3H, ArCH₃); 2,65 (m, 2H, COCH₂CH₂); 7,1-7,6 (m, 7H, Ar-H) ppm.

Analog zu Beispiel I-8-a-1 bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I-8-a) erhält man folgende

Verbindungen

(I-8-a)

BspNr.	≱	×	>	<u> </u>	7	A	m_	<u>ځ</u>	<u>.</u>	Fp.°C
I-8-a-2	Н	СН3	СН3	4-Cl H		Н	Н	CH ₃	СН3	223-225
I-8-a-3	Н	СН3	СН3	4-Cl H		СН3	СН3	Н	Н	Harz
I-8-a-4	Н	СН3	Н	4-CI H		Н	Н	СН3	СН3	Harz
I-8-a-5	CH3	СН3	CH ₃ 4-Cl H	4-C1		Н	Н	CH ₃	СН3	>250

Beispiel I-8-b-1

Herstellung analog zu Beispiel (I-2-b-1), durch Umsetzung der Verbindung gemäß Beispiel I-8-a-2 mit Isovaleriansäurechlorid. Öl.

¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO): 1,1 (δ, 6H, 2xCHC<u>H</u>₃); 1,1 (s, 6H, 2xCCH₃); 1,65 (m, 1H, C<u>H</u>CH₃); 2,0, 2,2 (s, 6H, ArCH₃); 6,7-7,5 (m, 6H, Ar-H) ppm.

Beispiel I-8-c-1

Herstellung analog zu Beispiel (I-2-c-1), durch Umsetzung der Verbindung gemäß (I-8-a-5) mit Chlorameisensäureethylester.

1H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO): δ =1,1 (t,3H, CH₂CH₃); 1,14 1,18 (s,2x3H, C-CH₃); 1,9 2,0 2,1 (s, 3x3H, ArCH₃); 2,45 2,7 (d,2x2H, Cyclohexyl-CH₂); 4,1 (q,2H, OCH₂); 7,0 - 7,5 (m,5H, Ar-H) ppm.

Analog zu Beispiel (I-8-c-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I-8-c) erhält man folgende Verbindungen

 $R^{2} - M$ $Q^{3} - M$ $Q^{3} - M$ $Q^{4} - M$ $Q^{5} - M$ Q^{5

BspNr.	W	X	Y	VI	Λ2	Ą	В	6 3	Q4	M	R²	Fp.°C
I-8-c -2	Н	СН3	СН3	4-CI	Н	Н	Н	CH3	CH ₃	0	C_2H_5	Oel

Beispiel XI-1

- 38,2 g der Verbindung gemäß Beispiel XLII-1, 14,6 g Kaliumcarbonat und 45,25 g Methyliodid werden in 250 ml Aceton 16 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert, engt ein und reinigt den Rückstnad an Kieselgel (Laufmittel Methylenchlorid/Petrolether 2/1, schließlich reines Methylenchlorid. Ausbeute 2,1g Öl.
- ¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO): 1,1 (s, 6H, 2xCCH₃); 1,7 (m, 2H, COCH₂CH₂); 2,15 (s, 3H, ArCH₃); 2,55 (m, 2H, COCH₂CH₂); 3,55 (s, 3H, OCH₃); 7,2-7,7 (m, 7H, Ar-H) ppm.

15

Beispiel XLII-1

Zu einer Lösung von 60 ml LDA-Lösung (2 molar, 1,1 eq) in 120 ml THF tropft man bei -15°C eine Lösung von 34 g der Verbindung gemäß Beispiel XXXII-2 in 30 ml THF und rührt noch 1 Stunde bei 0°C. Dann tropft man bei -15°C eine Lösung von 10,3 g 2,2-Dimethylglutarsäureanhydrid in 20 ml THF. Man rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur, gibt dann 180 ml Wasser und 48 g Ammoniumchlorid zu, säuert mit konzentrierter HCl an und extrahiert das Zwischenprodukt mit Ether. Der Ether wird entfernt und der Rückstand mit 120 ml KOH in 400 ml Wasser zwei Tage unter Rückfluß erhitzt.

Nach dem Abkühlen säuert man mit konzentrierter HCl an und extrahiert mit Ether. Das nach dem Entfernen des Ethers verbleibende Rohprodukt wird ohne Reinigung weiter umgesetzt. Ausbeute 38,4 g Öl.

Beispiel XXIV-1

5 65,2 g der Verbindung gemäß Beispiel XXVII-2 werden in 55 ml Thionylchlorid auf 70°C erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Das überschüssige Thionylchlorid wird entfernt und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Ausbeute: 32 g, Fp. 46°C.

Analog zu Beispiel (XXIV-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung von Verbindungen der Formel (XXIV) erhält man folgende Verbindungen der Formel (XXIV)

5

BspNr.	W	X	Y	V^1	V^2	Fp.°C
XXIV-2	Н	CH ₃	H	4-Cl	Н	*
XXIV-3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-Cl	H	*
XXIV-4	H	CH ₃	CH ₃	2-Cl	Н	*

* Die Verbindungen wurden ohne weitere Reinigung zur Herstellung von Verbindungen der Formel (II) bzw. (III) eingesetzt.

Beispiel XXVII-1

Zu 35 g der Verbindung gemäß Bsp. XXXII-1 in 280 ml THF tropft man 3,04 g LiOH in 280 ml Wasser, gibt 10 ml Ethanol zu und rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Dann wird eingeengt, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit MTBE extrahiert. Die wässrige Phase wird mit konzentrierter HCl angesäuert. Man saugt ab und wäscht mit Hexan nach. Ausbeute: 21 g, Fp. 133°C.

Analog zu Beispiel (XXVII-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung von Verbindungen der Formel (XXVII) erhält man folgende Verbindungen der Formel (XXVII)

BspNr.	W	X	Y	\mathbf{V}^{1}	V ²	Fp.°C
XXVII-2	H	CH ₃	H	4-Cl	Н	137
XXVII-3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-Cl	Н	138
XXVII-4	H	CH ₃	CH ₃	2-Cl	H	134
XXVII-5	CH ₃	CH ₃	H	4-Cl	Н	153

Beispiel XXXII-1

5 Variante A

Zu 31 g KOH in 11 Methanol gibt man 54 g der Verbindung gemäß Beispiel XLV-1 und rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Man saugt ab und wäscht mit Methanol nach. Das Filtrat wird eingeengt, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird eingeengt. Ausbeute 10 g.

10

15

Variante B

96 g 3-Brom-4,6-dimethylphenylessigsäure-methylester, 65 g 4-Chlorphenylboronsäure und 1,5 g Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid in 1 l Dimethoxyethan und 700 ml l M Na₂CO₃-Lösung werden über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Man verteilt zwischen Wasser und EE, wäscht die organische Phase mit gesättigter Ammoniumchloridlösung, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung und engt ein. Ausbeute 61 g.

¹H-NMR (400 MHz, COCl₃): δ = 2,21, 2,31 (2s, 6H, Ar-CH₃); 3,63 (s, 2H, CH₂); 3,69 (s, 3H, OCH₃); 7,03-7,1 (2s, 2H, Ar-H); 7,25, 7,38 (AA', BB', 4H, Ar-H) ppm.

Analog zu Beispiel (XXXII-1), Variante B bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung von Verbindungen der Formel (XXXII) erhält man folgende Verbindungen der Formel (XXXII)

$$Y \longrightarrow X$$
 CO_2R^8
 $(XXXII)$

BspNr.	W	X	Y	\mathbf{V}^{1}	V ²	R ⁸	Fp.°C
XXXII-2	Н	СН,	H	4-Cl	H	CH ₃	Öl
XXXII-3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-Cl	H	CH ₃	68
XXXII-4	Н	CH ₃	CH ₃	2-Cl	H	CH ₃	Öl
XXXII-5	CH ₃	CH ₃	H	4-Cl	H	CH ₃	Öl

Beispiel XLV-1

29,5 g wasserfreies Kupfer(II)chlorid werden in die Lösung von 33 g Isopentylnitrit in 120 ml Acetonitril eingetragen. Man versetzt mit 271 g Dichlorethen (Vinylidenchlorid) und anschließend mit 43g der Verbindung gemäß Beispiel XLVI-1 gelöst in Acetonitril und rührt bei Raumtemperatur bis zum Ende der Gasentwicklung. Dann gießt man auf 800 ml eisgekühlte 20%ige Salzsäure und extrahiert mehrfach mit MTBE. Die organische Phase wird mit 20%iger HCl gewaschen und eingeengt. Ausbeute 19 g. Wurde ohne Reinigung direkt weiter umgesetzt.

Beispiel XLVI-1

erhält man ausgehend von 3-Brom-4,6-dimethylanilin und 4-Chlorphenylboronsäure durch Suzuki-Kupplung, die wie bei Beispiel XXXII-1, Variante B durchgeführt wird. Ausbeute 12 g.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2,12 (s, 3H, Ar-C<u>H</u>₃), 2,18 (s, 3H, Ar-C<u>H</u>₃), 3,35 (br, 2H, NH₂), 6,53 (s, 1H, Ar-H), 6,94 (s, 1H, Ar-H), 7,23 (AA',BB', 2H, Ar-H), 7,35 (AA',BB', 2H, Ar-H).

Beispiel XLVI-2

15

wird analog ausgehend von 3-Brom-6-methylanilin erhalten. Fp. 184°C

Beispiel

Myzus-Test

5 Lösungsmittel:

1 Gewichtsteil Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea), die stark von der Pfirsichblattlaus (Myzus persicae) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

15

10

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Blattläuse abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

<u>Tabelle</u> pflanzenschädigende Insekten

Myzus-Test

Wirkstoffkon-	Abtötungsgrad
zentration in %	in % nach 6 Tagen
0,1	98
0,1	95
0,1	100
	o,1

Tabelle - Fortsetzung

pflanzenschädigende Insekten

Myzus-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon-	Abtötungsgrad
	zentration in %	in % nach 6 Tagen
Bsp. I-1-a-7		
O H ₃ C	0,1	98

WO 99/48869

Beispiel

Phaedon-Larven-Test

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerrettichkäfers (Phaedon cochleariae) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

15

10

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Käferlarven abgetötet wurden.

In diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

Tabelle

pflanzenschädigende Insekten

Phaedon-Larven-Test

Wirkstoff	Wirkstoffkon-	Abtötungsgrad
	zentration in %	in % nach 7 Tagen
Bsp. I-1-a-3		
H ₃ C OH ₃ C OH ₃ C	0,1	100
Bsp. I-1-a-2		
H ₃ C OH _{H₃C}	0,1	100
Bsp. I-1-a-5		
CH ₃ O H ₃ C CH ₃	0,1	100
OH _{H₃} ¢		

<u>Tabelle</u> - Fortsetzung pflanzenschädigende Insekten

Phaedon-Larven-Test

Wirkstoff	Wirkstoffkon-zentration in %	Abtötungsgrad in % nach 7 Tagen
Bsp. I-1-a-6		- Tugen
CH ₃ O H ₃ C CH ₃	0,1	100
Bsp. I-1-a-7		
O H ₃ C	0,1	100
Bsp. I-1-a-13		
H ₃ C O O CI OCH ₃	0,1	100

WO 99/48869

Beispiel

Spodoptera frugiperda-Test

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (Spodoptera frugiperda) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

15

10

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit.

<u>Tabelle</u>
pflanzenschädigende Insekten
Spodoptera frugiperda-Test

Wirkstoff	Wirkstoffkon-	Abtötungsgrad
	zentration in %	in % nach 7 Tagen
Bsp. I-1-a-3		
H ₃ C NH	0,1	100
H OHH₃C		
Bsp. I-1-a-5		
CH ₃ O CH ₃ C	0,1	100
H OHH3C		
Bsp. I-1-a-6		
O H ₃ C CH ₃	0,1	100
CH ₃ O OH _{H₃C}		

<u>Tabelle</u> - Fortsetzung pflanzenschädigende Insekten Spodoptera frugiperda-Test

Wirkstoff	Wirkstoffkon-	Abtötungsgrad
	zentration in %	in % nach 7 Tagen
Bsp. I-1-a-7		
O H ₃ C	0,1	100

Beispiel

Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Bohnenpflanzen (Phaseolus vulgaris), die stark von allen Stadien der gemeinen Spinnmilbe (Tetranychus urticae) befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration getaucht.

15

10

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

Tabelle

pflanzenschädigende Insekten

Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)

Wirkstoff	Wirkstoffkon-	Abtötungsgrad
	zentration in %	in % nach 7 Tagen
Bsp. I-1-a-3		
H ₃ C OH ₃ C OH ₄ C	0,1	100

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)

$$CKE \xrightarrow{X} Y$$
 (I)

5 in welcher

- X für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylalkoxy oder Phenylalkylthio steht,
- Z für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht,
- W und Y unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro oder Cyano stehen,

CKE für eine der Gruppen

20

A
$$Q^1$$
 Q^2 Q^3 Q^6 Q^6 Q^6 Q^6 Q^8 steht,

worin

5

A für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls mindestens ein Ringatom durch ein Heteroatom ersetzt ist, oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl, Arylalkyl oder Hetaryl steht,

10

B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht, oder

15

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,

D für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eines oder mehrere Ringglieder durch Heteroatome ersetzt sind, Arylalkyl, Aryl, Hetarylalkyl oder Hetaryl steht oder

A und D gemeinsam mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein (im Falle CKE = (4) weiteres) Heteroatom enthaltenden, im A,D-Teil unsubstituierten oder substituierten Ring stehen, bzw.

A und Q¹ gemeinsam für jeweils gegebenenfalls durch jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Hydroxy, Alkoxy, Alkylthio, Cycloalkyl, Benzyloxy oder Aryl substituiertes Alkandiyl oder Alkendiyl stehen oder

Q1 für Wasserstoff oder Alkyl steht,

 Q^2 , Q^4 , Q^5 und Q^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

Q³ für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl (worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist) oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, oder

Q³ und Q⁴ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls

10

5

15

20

25

5

10

15

20

25

ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Ring stehen,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

worin

E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

Rl für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl, das durch mindestens ein Heteroatom unterbrochen sein kann, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht,

R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

5

R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

10

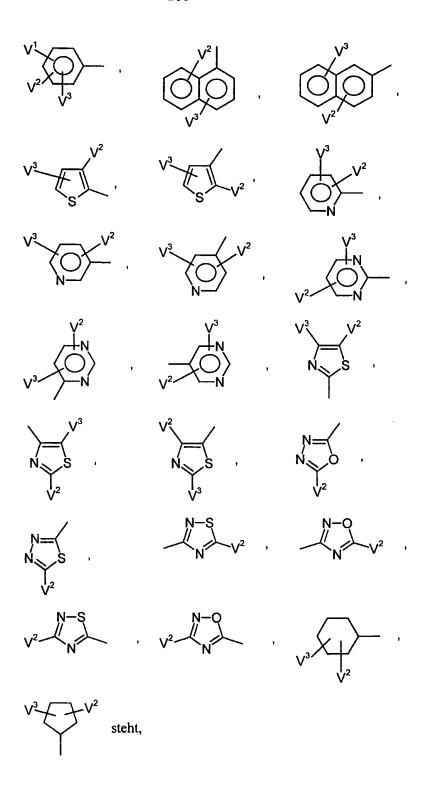
R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen Cyclus stehen.

15

2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, worin

20

- X für Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Benzyloxy oder Benzylthio steht,
- Z für einen der Reste



5

15

20

V¹ für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenoxy-C₁-C₄-alkyl, Phenyl-C₁-C₄-alkoxy, Phenylthio-C₁-C₄-alkyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkylthio steht,

 V^2 und V^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkoxy stehen,

W und Y unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano stehen,

CKE für eine der Gruppen

5

A für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₁₀-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes C₆- oder C₁₀-Aryl, Hetaryl mit 5 oder 6 Ringatomen oder C₆- oder C₁₀-Aryl-C₁-C₆-alkyl steht,

15

10

B für Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl steht oder

20

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₃-C₁₀-Cycloalkyl oder ungesättigtes C₅-C₁₀-Cycloalkyl stehen, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach oder zweifach durch C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylthio, Halogen oder Phenyl substituiert sind oder

_

- 211 -

PCT/EP99/01787

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₃-C₆-Cycloalkyl stehen, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Sauerstoff- und/oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl-, oder durch eine Alkylendioxyl- oder durch eine Alkylendithioyl-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis achtgliedrigen Ring bildet oder

10

5

WO 99/48869

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₃-C₈-Cycloalkyl oder C₅-C₈-Cycloalkenyl stehen, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen substituiertes C₂-C₆-Alkandiyl, C₂-C₆-Alkendiyl oder C₄-C₆-Alkandiendiyl stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

15

für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkinyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₁₀-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Hetaryl mit 5 oder 6 Ringatomen, Phenyl-C₁-C₆-alkyl oder Hetaryl-C₁-C₆-alkyl mit 5 oder 6 Ringatomen steht, oder

20

D

A und D gemeinsam für jeweils gegebenenfalls substituiertes C₃-C₆-Alkandiyl oder C₃-C₆-Alkendiyl stehen, in welchen gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und wobei als Substituenten jeweils in Frage kommen:

5

10

15

Halogen, Hydroxy, Mercapto oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy, oder eine weitere C₃-C₆-Alkandiylgruppe, C₃-C₆-Alkendiylgruppe oder eine Butadienylgruppe, die gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl substituiert ist oder in der gegebenenfalls zwei benachbarte Substituenten mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen weiteren gesättigten oder ungesättigten Ring mit 5 oder 6 Ringatomen bilden (im Fall der Verbindung der Formel (I-1) stehen A und D dann gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind beispielsweise für die weiter unten genannten Gruppen AD-1 bis AD-10), der Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann, oder worin gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen

$$c^{OR^{15}}_{OR^{16}}$$
; $c^{SR^{15}}_{SR^{16}}$; $c^{R^{17}}_{OR^{18}}$;

enthalten ist, oder

5

A und Q¹ gemeinsam für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Halogen, Hydroxy, durch jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₇-Cycloalkyl oder durch jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Benzyloxy oder Phenyl substituiertes C₃-C₆-Alkandiyl oder C₄-C₆-Alkendiyl stehen, welches außerdem

gegebenenfalls eine der nachstehenden Gruppen

10

enthält oder durch eine C₁-C₂-Alkandiylgruppe oder durch ein Sauerstoffatom überbrückt ist oder

 Q^{I} für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

5

 Q^2 , Q^4 , Q^5 und Q^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder $\mathrm{C}_1\text{-}\mathrm{C}_4\text{-}$ Alkyl stehen,

10

 O^3 für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C1-C2-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl steht oder

15

Q3 und Q4 gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C2-Halogenalkyl substituierten C3-C7-Ring stehen, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

20

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$R^{1}$$
 (b), R^{2} (c), $SO_{2}-R^{3}$ (d), R^{5} (e),

E (f) oder $N_{R^7}^{R^6}$ (g), steht,

in welchen

25

E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,

L	für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

5

 R^{1} für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C1-C20-Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy- C_1 - C_8 -alkyl, C_1 - C_8 -Alkylthio-C1-C8-alkyl, Poly-C1-C8-alkoxy-C1-C8-alkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes C3-C8-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder mehrere nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

10

für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C1-C6-Alkyl, C1-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

15

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C1-C6-Alkyl, C1- C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₆-alkyl,

20

für gegebenenfalls durch Halogen oder C1-C6-Alkyl substituiertes 5oder 6-gliedriges Hetaryl,

25

für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl oder

für gegebenenfalls durch Halogen, Amino oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy-C1-C6-alkyl steht,

30

10

15

20

25

30

R ²	für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C ₁ -C ₂₀
	Alkyl, C ₂ -C ₂₀ -Alkenyl, C ₁ -C ₈ -Alkoxy-C ₂ -C ₈ -alkyl, Poly-C ₁ -C ₈
	alkoxy-C ₂ -C ₈ -alkyl,

für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R³ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈-alkyl)amino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₈-Alkenylthio, C₃-C₇-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch

PCT/EP99/01787

R13

C₁-C₄-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

5

für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist, oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkoxy steht,

10

R¹⁴ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht oder

15

R¹³ und R¹⁴ gemeinsam für C₄-C₆-Alkandiyl stehen,

R¹⁵ und R¹⁶ gleich oder verschieden sind und für C₁-C₆-Alkyl stehen oder

20

R¹⁵ und R¹⁶ gemeinsam für einen C₂-C₄-Alkandiylrest stehen, der gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder durch gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist,

25

30

R¹⁷ und R¹⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl stehen oder

R¹⁷ und R¹⁸ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für eine Carbonylgruppe oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₅-C₇-Cycloalkyl stehen, in dem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und

5

 R^{19} und R^{20} unabhängig voneinander für $C_1\text{-}C_{10}\text{-}Alkyl,\ C_2\text{-}C_{10}\text{-}Alkenyl,\ }$ $C_1\text{-}C_{10}\text{-}Alkoxy,\ C_1\text{-}C_{10}\text{-}Alkylamino,\ }$ $C_3\text{-}C_{10}\text{-}Alkenylamino,\ }$ Di- $(C_1\text{-}C_{10}\text{-}alkyl)$ amino oder Di- $(C_3\text{-}C_{10}\text{-}alkenyl)$ amino stehen.

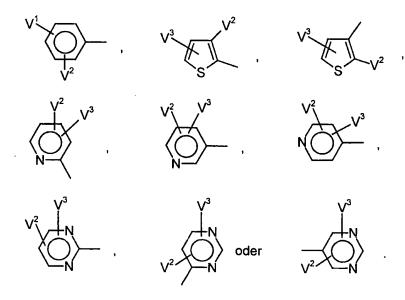
10

3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, worin

X für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₄-Alkenyloxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₃-C₄-Halogenalkenyloxy, Nitro oder Cyano stehe,

15

Z für einen der Reste



V¹ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenoxy-C₁-C₂-alkyl, Phenyl-C₁-C₂-alkoxy, Phenylthio-C₁-C₂-alkyl oder Phenyl-C₁-C₂-alkylthio steht,

V² und V³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₂-Halogenalkoxy stehen,

W und Y unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy stehen,

CKE für eine der Gruppen

5

10

15

20

WO 99/48869

5

10

15

20

25

- 220 -

A für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-5), (I-7) und (I-8)) jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Imidazolyl, Triazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Thiazolyl, Thienyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl steht,

B für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht oder

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für gesättigtes oder ungesättigtes C₅-C₇-Cycloalkyl stehen, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Fluor, Chlor oder Phenyl substituiert ist oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₅-C₆-Cycloalkyl stehen, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Sauerstoff- oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl- oder durch eine Alkylendioxyl- oder durch eine Alkylendithiol-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- oder sechsgliedrigen Ring bildet oder

5

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₅-C₆-Cycloalkenyl stehen, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C₂-C₄-Alkandiyl oder C₂-C₄-Alkendiyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder für Butadiendiyl stehen,

10

D

für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-1) und (I-4)) für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl, Furanyl, Imidazolyl, Pyridyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Pyrrolyl, Thienyl, Triazolyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl steht, oder

20

25

15

A und D gemeinsam für gegebenenfalls substituiertes C₃-C₅-Alkandiyl stehen, in welchem eine Methylengruppe durch eine Carbonylgruppe, Sauerstoff oder Schwefel ersetzt sein kann, wobei als Substituenten Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy in Frage kommen oder

A und D (im Fall der Verbindungen der Formel (I-1)) gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-10:

5

10

oder

A und Q¹ gemeinsam für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Hydroxy, durch jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl oder C₃-C₄-Alkendiyl stehen oder

- Q1 für Wasserstoff steht,
- O² für Wasserstoff steht.
- Q^4 , Q^5 und Q^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_3 -Alkyl stehen,
- Q³ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl oder gegebenenfalls durch Methyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl steht, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder
- Q³ und Q⁴ gemeinsam mit dem Kohlenstoff, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alk-oxy substituierten gesättigten C₅-C₆-Ring stehen, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
- 20 G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

in welchen

25

E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,

L	für Sauerstoff	oder Schwefe	steht und
---	----------------	--------------	-----------

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

5 R^1 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C1- $\label{eq:continuous} \footnotesize \begin{array}{lll} C_{16}\text{-Alkyl}, & C_2\text{-}C_{16}\text{-Alkenyl}, & C_1\text{-}C_6\text{-Alkoxy-}C_1\text{-}C_6\text{-alkyl}, & C_1\text{-}C_6\text{-alkyl}, & C_1\text{-}C_6\text{ \label{eq:conditional} Alkylthio-C_1-C_6-alkyl, Poly-C_1-C_6-alkoxy-C_1-C_6-alkyl \ oder \ gegebe-energy and the second substitution of the condition of the$ nenfalls durch Fluor, Chlor, C1-C5-Alkyl oder C1-C5-Alkoxy substituiertes C3-C7-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder 10 zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

> für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C1-C4-Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkyl, C_1 - C_3 -Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

> für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C1-C4-Alkyl, C1-C4-Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkyl oder C_1 - C_3 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₄-alkyl,

> für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl,

> für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₃-alkyl oder

> für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Amino oder C1-C4-Alkyl substituiertes Pyridyloxy-C1-C3-alkyl, Pyrimidyloxy-C1-C₃-alkyl oder Thiazolyloxy-C₁-C₃-alkyl steht,

15

20

25

30

15

20

- R^2 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes $C_1\text{-}C_{16}\text{-}Alkyl,$ $C_2\text{-}C_{16}\text{-}Alkenyl, \ C_1\text{-}C_6\text{-}Alkoxy\text{-}C_2\text{-}C_6\text{-}alkyl \ oder \ Poly\text{-}C_1\text{-}C_6\text{-}alk-}oxy\text{-}C_2\text{-}C_6\text{-}alkyl,}$
- für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl oder
 - für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
 - R³ für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
 - R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₄-Alkenylthio, C₃-C₆-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen und
- 25 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Halogenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Halogenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierten C₄-

C₅-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, worin

5

X für Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Nitro oder Cyano steht,

10 Z für einen der Reste

$$V^{1}$$
 V^{2}
 V^{3}
 V^{3}
 V^{2}
 V^{3}
 V^{3}
 V^{2}
 V^{3}
 V^{3}
 V^{3}
 V^{3}
 V^{2}
 V^{3}
 V^{3

15

V¹ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitro, Cyano oder gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl steht,

20

V² und V³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy stehen,

21

W und Y unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Methoxy, Ethoxy oder Propoxy stehen,

CKE für eine der Gruppen

A
$$O$$

B O

C O

C

5

für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, gegebenenfalls durch Fluor, Methyl, Ethyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-5), (I-7) und (I-8)) für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

15

10

B für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht oder

20

25

30

- A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₅-C₆-Cycloalkyl stehen, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy, Butoxy, iso-Butoxy, sek.-Butoxy, tert.-Butoxy, Fluor oder Chlor substituiert ist oder
- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₅-C₆-Cycloalkyl oder C₅-C₆-Cycloalkenyl, worin zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für C₂-C₄-Alkandiyl oder C₂-C₄-Alkendiyl, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder für Butadiendiyl stehen,
 - D für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₂-C₄-alkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-1) und (I-4)) für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Thienyl oder Benzyl steht,

oder

A und D gemeinsam für gegebenenfalls substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl stehen, worin gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls durch Hydroxy, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy substituiert ist oder A und D (im Fall der Verbindungen der Formel (I-1)) gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der folgenden Gruppen AD:

5

A und Q^1 gemeinsam für gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Fluor, Hydroxy, Methyl oder Methoxy substituiertes C_3 - C_4 -Alkandiyl oder Butendiyl stehen oder

10

- Q1 für Wasserstoff steht,
- Q² für Wasserstoff steht,

15

 Q^4 , Q^5 und Q^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen,

- Q³ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl steht, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder
- Q³ und Q⁴ gemeinsam mit dem Kohlenstoff, an den sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Methyl oder Methoxy substituierten gesättigten C₅-C₆-Ring stehen, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
- 10 G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

in welchen

- E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
 - M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- 20 R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder iso-Propoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder

10

15

20

25

zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder
Schwefel ersetzt sind,
für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl,
Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Tri-
fluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfonyl oder
Ethylsulfonyl substituiertes Phenyl,
für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl,
i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy sub-
stituiertes Benzyl,
für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder
Ethyl substituiertes Furanyl, Thienyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl
oder Pyrazolyl,
für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl
substituiertes Phenoxy-C ₁ -C ₂ -alkyl oder
für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl oder
Ethyl substituiertes Pyridyloxy-C ₁ -C ₂ -alkyl, Pyrimidyloxy-C ₁ -C ₂ -
alkyl oder Thiazolyloxy-C ₁ -C ₂ -alkyl steht,

 $\label{eq:R2} R2 \qquad \text{für jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C_1-C_14-Alkyl, C_2-C_14-Alkenyl, C_1-C_4-Alkoxy-C_2-C_6-alkyl oder Poly-C_1-C_4-alk-oxy-C_2-C_6-alkyl, C_1-C_4-alk-oxy-C_2-C_6-alkyl, C_2-C_6-alkyl, C_2-C_6-alky$

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Methoxy substituiertes C_3 - C_6 -Cycloalkyl,

.25

30

oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

- für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes Methyl, Ethyl, n-Propyl,
 Isopropyl oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom,
 Methyl, tert.-Butyl, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy,
 Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
- 10 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₄-Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Fluoralkoxy, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Fluoralkylthio oder C₁-C₃-Alkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen und
 - R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy substituiertes Benzyl, oder zusammen für einen C₅-C₆-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.
 - Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch
 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - (A) Verbindungen der Formel (I-1-a)

10

15

in welcher

A, B, D, W, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

N-Acylaminosäureester der Formel (II)

in welcher

A, B, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und

R⁸ für Alkyl steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

(B) Verbindungen der Formel (I-2-a)

5

in welcher

A, B, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

erhält, wenn man

Carbonsäureester der Formel (III)

$$A CO_2R^8$$

$$O X$$

$$O Y$$

$$Z$$
(III)

15

in welcher

A, B, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

(C) Verbindungen der Formel (I-3-a)

5

A, B, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

ß-Ketocarbonsäureester der Formel (IV)

$$W^1$$
 R^8
 O
 W
 X
 Y
 Y
 Y
 Y

10

in welcher

A, B, W, X, Y, Z und $R^8\,$ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

15

W1 für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Säure intramolekular cyclisiert,

20

(D) Verbindungen der Formel (I-4-a)

A, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

erhält, wenn man

(α) Halogencarbonylketene der Formel (V)

$$\begin{array}{c}
O \\
| \\
Hal-C \\
O=C=C
\end{array}$$

$$X \\
V$$

$$V$$

$$V$$

10

in welcher

W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben

und

15

Hal für Halogen steht,

oder

20

(B) Malonsäurederivate der Formel (VI)

$$\begin{array}{c|c} Z & W & C \\ \downarrow & C \\ Y & C \\ X & C \\ \downarrow & C \\ X & C \\ \downarrow $

5

R8, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Hydrazinen der Formel (VII)

A-NH-NH-D

(VII)

10

in welcher

A und D

die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt,

(E) Verbindungen der Formel (I-5-a)

$$D \xrightarrow{O} X \\ A \xrightarrow{OH} W Z$$
 (I-5-a)

20

in welcher

A, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

Carbonylverbindungen der Formel (VIII)

5

in welcher

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

oder deren Silylenolether der Formel (VIIIa)

in welcher

15

A, D und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Ketensäurehalogeniden der Formel (V)

20

in welcher

W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt,

(F) Verbindungen der Formel (I-6-a)

5

in welcher

A, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

10

erhält, wenn man Thioamide der Formel (IX)

in welcher

A die oben angegebene Bedeutung hat,

15

mit Ketensäurehalogeniden der Formel (V)

in welcher

20

Hal, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt,

(G) Verbindungen der Formel (I-7-a)

5 in welcher

A, B, Q¹, Q², W, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

10 erhält, wenn man

Ketocarbonsäureester der Formel (X)

$$R^8O_2C$$
 A
 B
 O
 X
 X
 Y
 X

in welcher

A, B, Q^1 , Q^2 , W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, und

20 R⁸ für Alkyl steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular cyclisiert,

(H) daß man Verbindungen der Formel (I-8-a)

5 in welcher

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

10 erhält, wenn man

6-Aryl-5-keto-hexansäureester der Formel (XI)

$$R^{8}O_{2}C \xrightarrow{A} Q^{5} Q^{6} X$$

$$Q^{3} Q^{4} O W Y (XI)$$

in welcher

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben

20 und

R⁸ für Alkyl steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formel (I-1'-a) bis (I-8'-a),

(I-5'-a):

(I-6'-a):

(I-7'-a):

(I-8'-a):

in welchen

A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X und Y die oben angegebene Bedeutung haben und

Z' für Chlor, Brom oder Jod steht,

mit Boronsäuren der Formel (XII)

10

5

in welcher

Z die oben angegebene Bedeutung hat,

15

25

in Gegenwart eines Lösungsmittels, einer Base und eines Katalysators umsetzt und anschließend gegebenenfalls die so erhaltenen Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) jeweils

5 (Jα) mit Säurehalogeniden der Formel (XIII)

$$\begin{array}{c}
\text{Hal} \\
\downarrow \\
\text{O}
\end{array}$$
(XIII)

in welcher

R¹ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen steht

oder

(β) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (XIV)

$$R^1$$
-CO-O-CO- R^1 (XIV)

20 in welcher

R1 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt, oder jeweils

(K) mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (XV)

WO 99/48869

$$R^2$$
-M-CO-Cl (XV)

in welcher

5 R² und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt, oder jeweils

10 (L) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (XVI)

$$\begin{array}{c} \text{CI} \bigvee_{S} \text{M-R}^2 \\ \end{array} \tag{XVI)}$$

in welcher

M und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt, oder jeweils

20 (M) mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XVII)

$$R^3$$
-SO₂-Cl (XVII)

in welcher

25

R³ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt, oder jeweils

(N) mit Phosphorverbindungen der Formel (XVIII)

in welcher

5

 $L,\,R^4$ und R^5 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

Hal

für Halogen steht,

10

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt, oder jeweils

(L) mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (XIX) oder (XX)

15

$$R^{10} \sim R^{11}$$
 $R^{10} \sim R^{11}$
 in welchen

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall,

20

t für die Zahl 1 oder 2 und

 R^{10} , R^{11} , R^{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

25

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder jeweils

20

(Pα) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XXI)

$$R^{6}-N=C=L$$
 (XXI)

5 in welcher

R⁶ und L die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt, oder jeweils

 (β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XXII)

$$R^6$$
 N CI $(XXII)$

in welcher

 $L, R^6 \text{ und } R^7 \text{ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,}$

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt.

6. Verbindungen der Formel (II)

in welcher

A, B, D, W, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

5 R⁸ für Alkyl steht.

7. Verbindungen der Formel (XXIV)

in welcher

10

W, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht.

15

8. Verbindungen der Formel (XXV)

in welcher

20

A, B, D, W, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

9. Verbindungen der Formel (XXIX)

$$Y = X \qquad D \qquad C \equiv N \qquad (XXIX)$$

A, B, D, W, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

10. Verbindungen der Formel (III)

in welcher

A, B, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

R⁸ für Alkyl steht.

15

20

5

11. Verbindungen der Formel (XXVII)

$$\begin{array}{c} X \\ Y \longrightarrow \begin{array}{c} X \\ CO_2H \end{array} \end{array} \tag{XXVII)}$$

in welcher

W, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

12. Verbindungen der Formel (XXXII)

$$Y \longrightarrow CO_2R^8$$
 (XXXII)

5 in welcher

W, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

R⁸ für Alkyl steht.

10

13. Verbindungen der Formel (XXVII-b)

$$Y \longrightarrow CH_2-CO_2H$$
 (XXVII-b)

in welcher

15

W, X und Y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

14. Verbindungen der Formel (IV)

WO 99/48869 PCT/EP99/01787

- 251 -

$$\begin{array}{c|c}
 & S \\
 & S \\
 & B \\
 & O \\
 & W \\
 & Z
\end{array}$$
(IV)

in welcher

A, B, W, W¹, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

R⁸ für Alkyl steht.

15. Verbindungen der Formel (V)

10

15

20

in welcher

W, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht.

16. Verbindungen der Formel (XXXVII)

- 252 -

in welcher

W, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

5

17. Verbindungen der Formel (VI)

$$Y \xrightarrow{X} CO_2R^8$$

$$CO_2R^8$$

$$CO_2R^8$$

$$CO_2R^8$$

in welcher

10

W, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

R⁸ für Alkyl steht.

15 18. Verbindungen der Formel (X)

$$R^8O_2C$$
 A
 B
 CO
 X
 X
 X
 Y
 Z
 X

in welcher

A, B, Q¹, Q², W, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

5 R⁸ für Alkyl steht.

19. Verbindungen der Formel (XXXVIII)

in welcher

W, X, Y, Z, A, B, Q¹ und Q² die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

15 20. Verbindungen der Formel (XXXIX)

$$\begin{array}{c|c}
X & CO_2R^8 \\
Q^1 & Q^2 \\
\hline
Q & A & B
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CO_2R^8 \\
CO_2R^8
\end{array}$$
(XXXIX)

in welcher

20 A, B, D^1 , D^2 , W, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

R⁸ und R⁸' für Alkyl stehen.

21. Verbindungen der Formel (XI)

$$Q^3$$
 Q^4
 Q^5
 Q^6
 in welcher

5

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Yund Zdie in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

R⁸ für Alkyl steht.

10

22. Verbindungen der Formel (XLII)

in welcher

15

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

23. Verbindungen der Formel (XLIII)

20

5

20

25

in welcher

A, B, Q^3 , Q^4 , Q^5 , Q^6 , W, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

R⁸ und R⁸' für Alkyl stehen.

- 24. Schädlingsbekämpfungsmittel und/oder Unkrautbekämpfungsmittel, gekenn24. zeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I)
 gemäß Anspruch 1.
- Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen im Pflanzenschutz, Haushaltsbereich, Hygienebereich und Vorratsschutz.
 - Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen im Pflanzenschutz, Haushaltsbereich, Hygienebereich und Vorratsschutz, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
 - 27. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und/oder Unkrautbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

inte ional Application No PCT/EP 99/01787

			101/11 99/	01707
IPC 6	CO7D209/96 A01N43/08 A01N43/1 A01N43/42 C07D207/40 C07D491/ C07D307/94 C07D333/50 C07C49/7	33 C07C49/	9/28 C07D3	13/36 807/24 19/747
B. FIELDS	SEARCHED			
Minimum do IPC 6	cumentation searched (classification system followed by classification CO7D CO7C A01N	on symbols)		
Documentati	ion searched other than minimum documentation to the extent that s	uch documents are inc	luded in the fields se	arched
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data ba	se and, where practice	al, search terms used))
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	evant passages		Relevant to claim No.
Α	WO 96 25395 A (BAYER AG ;FISCHER (DE); BRETSCHNEIDER THOMAS (DE); 22 August 1996 (1996-08-22) abstract; claims page 136, line 5 - line 9			1,6-27
Α	WO 97 36868 A (ERDELEN CHRISTOPH VOLKER (DE); SCHNEIDER UDO (DE); AR) 9 October 1997 (1997-10-09) abstract; claims page 144, line 7 - line 12		1,6-27	
A	US 5 719 310 A (ERDELEN CHRISTOP) 17 February 1998 (1998-02-17) abstract; claims column 127 - column 128; table			1,7,10, 24-27
		-/		
X Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent fami	ly members are listed	in annex.
"A" docum consid "E" earlier filling ("L" docum which	ategories of cited documents : ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular retevance document but published on or after the international date ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another or other special reason (as specified)	or priority date a cited to understa invention "X" document of part cannot be consi involve an inver "Y" document of part	icular relevance; the	the application but eory underlying the claimed invention to considered to ocument is taken alone
other	nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means means ent published prior to the international filling date but	document is con ments, such con in the art.	mbined with one or m mbination being obvio	ore other such docu- ius to a person skilled
	ectual completion of the international search		er of the same patent of the international se	<u></u>
	August 1999	17/08/		
Name and	mailing address of the ISA	Authorized office	ər	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Paisdo	or, B	

Int. :Ional Application No PCT/EP 99/01787

a. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C07C69/24 //(C07D491/10,313:00,209:00),(C07D491/10,311:00, 209:00) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages 1,6-12,DE 196 49 665 A (BAYER AG) A 14,15. 9 October 1997 (1997-10-09) 24-27 abstract; claims page 62 - page 81 1,6-9, DE 44 31 730 A (BAYER AG) Α 10 August 1995 (1995-08-10) 11,12, 24-27 abstract; claims page 106 - page 109 1,6-12. Α DE 195 43 864 A (BAYER AG) 14-17, 14 August 1996 (1996-08-14) 24-27 abstract; claims page 61 - page 73 Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. Special categories of cited documents : "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but "A" document defining the general state of the art which is not cited to understand the principle or theory underlying the considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 4 August 1999 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Paisdor, B Fax: (+31-70) 340-3016

Inte Ional Application No
PCT/EP 99/01787

		FC1/EF 99/01/8/
C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Category	Citation of document, with a toleration, who of depropriate, or an electric process	
A	EP 0 442 077 A (BAYER AG) 21 August 1991 (1991-08-21) cited in the application abstract; claims page 14 - page 15	1,6-8, 24-27
Α.	WO 96 20196 A (BAYER AG ;FISCHER REINER (DE); BRETSCHNEIDER THOMAS (DE); BECK GUN) 4 July 1996 (1996-07-04) cited in the application abstract; claims page 57 - page 67	1,7,10, 24-27
A	EP 0 521 334 A (BAYER AG) 7 January 1993 (1993-01-07) cited in the application abstract; claims page 50 - page 51	1,6-8, 24-27
A	WO 97 14667 A (BAYER AG ;FISCHER REINER (DE); RUTHER MICHAEL (DE); GRAFF ALAN (DE) 24 April 1997 (1997-04-24) cited in the application abstract; claims 1,6-12	1,18-20, 24-27
Α	US 4 613 617 A (SOUSA ANTHONY A) 23 September 1986 (1986-09-23) cited in the application abstract; claims column 5 - column 6	1,21-27

information on patent family members

Int. ional Application No PCT/EP 99/01787

		т			99/01/6/
Patent document cited in search report		Publication date		atent family member(s)	Publication date
WO 9625395	A	22-08-1996	DE AU BR CN EP HU JP ZA	19543864 A 4715896 A 9606956 A 1173866 A 0809629 A 9800031 A 11500114 T 9601107 A	14-08-1996 04-09-1996 28-10-1997 18-02-1996 03-12-1997 28-05-1998 06-01-1999 28-08-1996
WO 9736868	Α	09-10-1997	DE AU CN EP	19649665 A 2290097 A 1215390 A 0891330 A	09-10-1997 22-10-1997 28-04-1997 20-01-1999
US 5719310	A	17-02-1998	DE AU BR CN DE EP ES JP US ZA	4337853 A 7159994 A 9403768 A 1103642 A 59407726 D 0647637 A 2127859 T 7179450 A 5610122 A 9407183 A	23-03-1995 30-03-1995 16-05-1995 14-06-1995 11-03-1999 12-04-1995 01-05-1999 18-07-1995 11-03-1997 11-05-1995
DE 19649665	A	09-10-1997	AU CN WO EP	2290097 A 1215390 A 9736868 A 0891330 A	22-10-1997 28-04-1999 09-10-1997 20-01-1999
DE 4431730	A	10-08-1995	AU BR CA CN DE EP ES JP US US	1157095 A 9500475 A 2141923 A 1110680 A 59501802 D 0668267 A 2114238 T 7252222 A 5622917 A 5847211 A 9501006 A	17-08-1995 27-02-1996 10-08-1995 25-10-1995 14-05-1998 23-08-1995 16-05-1998 03-10-1995 22-04-1997 08-12-1998 11-10-1995
DE 19543864	А	14-08-1996	AU BR CN WO EP HU JP ZA	4715896 A 9606956 A 1173866 A 9625395 A 0809629 A 9800031 A 11500114 T 9601107 A	04-09-1996 28-10-1997 18-02-1998 22-08-1996 03-12-1997 28-05-1998 06-01-1999 28-08-1996
EP 0442077	A	21-08-1991	DE DE JP	4004496 A 59009858 D 4211056 A	22-08-1991 14-12-1995 03-08-1992
WO 9620196	Α	04-07-1996	DE AU BR	19540736 A 4342096 A 9510256 A	27-06-1996 19-07-1996 04-11-1997

Information on patent family members

Int Jonal Application No PCT/EP 99/01787

Patent document cited in search report WO 9620196 A		:	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
		Α		CA 2208375 A		04-07-1996
	•••			CN	1175257 A	04-03-1996
				EP	0799228 A	08-10-1997
				HU	77880 A	28-09-1998
				JP	10511366 T	04-11-1998
				PL	322741 A	16-02-1998
				US	5830825 A	03-11-1998
				ZA	9510888 A	24-06-1996
EP	0521334		07-01-1993	DE	4121365 A	14-01-1993
				CA	2072280 A	29-12-1992
				DE	59209490 D	15-10-1998
				ES	2120424 T	01-11-1998
				JP	5221971 A	31-08-1993
				MX	9203644 A	01-11-1993
				ŲS	5589469 A	31-12-1996
				US	5 6165 36 A	01-04-1997
MO	9714667	A ·	24-04-1997	DE	19538218 A	17-04-1997
				AU	707451 B	08-07-1999
				AU	7283796 A	07-05-1997
				EP	0854852 A	29-07-1998
				PL	326224 A	31-08-1998
US	4613617	Α	23-09-1986	NON		

In stionales Aktenzeichen PCT/EP 99/01787

		7/01/6/		
	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C07D209/96 A01N43/08 A01N43/1 A01N43/42 C07D207/40 C07D491/ C07D307/94 C07D333/50 C07C49/7 ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas-	10 C07D309/ 33 C07C49/	/28 CO7D	43/36 307/24 49/747
	ICHIERTE GEBIETE			_, · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Recherchiert IPK 6	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol C07D C07C A01N	e)		
Recherchiert	le aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die rech	nerchierten Gebiete	ə failen
Während der	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ame der Datenbank un	d evtl. verwendete	Suchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht komme	enden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 25395 A (BAYER AG ;FISCHER (DE); BRETSCHNEIDER THOMAS (DE); 22. August 1996 (1996-08-22) Zusammenfassung; Ansprüche Seite 136, Zeile 5 - Zeile 9			1,6-27
A	WO 97 36868 A (ERDELEN CHRISTOPH VOLKER (DE); SCHNEIDER UDO (DE); AR) 9. Oktober 1997 (1997-10-09) Zusammenfassung; Ansprüche Seite 144, Zeile 7 - Zeile 12			1,6-27
Α	US 5 719 310 A (ERDELEN CHRISTOPH 17. Februar 1998 (1998-02-17) Zusammenfassung; Ansprüche Spalte 127 - Spalte 128; Tabelle			1,7,10, 24-27
		/		
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang	Patenttamilie	
"A" Veröffer aber n "E" älteres Anmel "L" Veröffer schein andere soll od ausge! "O" Veröffe eine B "P" Veröffe dem b	ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, ienutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht ntlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	öder dem Prioritäts Anmeldung nicht k Erfindung zugrund Theorie angegebei "X" Veröffentlichung vo kann allein aufgrur erfinderischer Tätig "Y" Veröffentlichung vo kann nicht als auf werden, wenn die Veröffentlichungen diese Verbindung i "&" Veröffentlichung, di	datum veröffentlich ollidiert, sondern n elliegenden Prinzip n ist n besonderer Bedind dieser Veröffent gkeit beruhend bet n besonderer Bedin veröffentlichung m dieser Kategorie I ür einen Fachman e Mitglied derselbe	eutung; die beanspruchte Erfindung gkeit beruhend betrachtet it einer oder mehreren anderen in Verbindung gebracht wird und in naheliegend ist en Patentfamilie ist
	Abschlusses der internationalen Recherche . August 1999	17/08/1		lecherchenberichts
Name und f	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevolimächtigter E	Bediensteter	
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nt, Fax: (+31-70) 340-3016	Paisdor	ъ, В	

Int itionales Aktenzeichen PCT/EP 99/01787

A. KLASSII IPK 6	EZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C07C69/24 //(C07D491/10,313:00, 209:00)	209:00),(C07D491/10,311	:00,
Nach der Int	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas:	sifikation und der IPK	
B. RECHER	ICHIERTE GEBIETE		
Recherchier	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol	θ)	
	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow		
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ame der Datenbank und evtl. verwendete S	uchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 49 665 A (BAYER AG) 9. Oktober 1997 (1997-10-09)		1,6-12, 14,15, 24-27
	Zusammenfassung; Ansprüche Seite 62 - Seite 81 		
Α	DE 44 31 730 A (BAYER AG) 10. August 1995 (1995-08-10)		1,6-9, 11,12, 24-27
	Zusammenfassung; Ansprüche Seite 106 - Seite 109 		
Α	DE 195 43 864 A (BAYER AG) 14. August 1996 (1996-08-14)		1,6-12, 14-17, 24-27
	Zusammenfassung; Ansprüche Seite 61 – Seite 73 		
	-	/	
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
"A" Veröffe aber n "E" älteres	ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, icht als besondere bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	'T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Anmeklung nicht kollidlert, sondern nur Erfindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist	worden ist und mit der zum Verständnis des der
Anmel "L" Veröffer schein andere	dodatum varöffantlicht worden ist	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeu kann allein aufgrund dieser Veröffentlic erfinderischer Tätigkeit beruhend betra "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeu	thung nicht als neu oder auf chtet werden Itung; die beanspruchte Erfindung
ausge "O" Veröffe eine B "P" Veröffe	lührt) ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, enutzung, eine Aussteilung oder andere Maßnahmen bezieht ntlichung, die vor dem internationalen. Anmeldedatum, aber nach	kann nicht als auf erfinderischer Tätigk werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben	eit berunend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und nahellegend ist
	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	cherchenberichts
	. August 1999		
Name und F	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bedlensteter	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (-31-70) 340-3016	Paisdor, B	

In atlonales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01787

		/EP 99/01787
·	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	Data Assessab Ale
Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden T	eile Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 442 077 A (BAYER AG) 21. August 1991 (1991-08-21) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche Seite 14 - Seite 15	1,6-8, 24-27
A	WO 96 20196 A (BAYER AG ;FISCHER REINER (DE); BRETSCHNEIDER THOMAS (DE); BECK GUN) 4. Juli 1996 (1996-07-04) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche Seite 57 - Seite 67	1,7,10, 24-27
A	EP 0 521 334 A (BAYER AG) 7. Januar 1993 (1993-01-07) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche Seite 50 - Seite 51	1,6-8, 24-27
A	WO 97 14667 A (BAYER AG ;FISCHER REINER (DE); RUTHER MICHAEL (DE); GRAFF ALAN (DE) 24. April 1997 (1997-04-24) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche 1,6-12	1,18-20, 24-27
A	US 4 613 617 A (SOUSA ANTHONY A) 23. September 1986 (1986-09-23) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche Spalte 5 - Spalte 6	1,21-27

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int ionales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01787

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		d(er) der ntfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9625395 A	22-08-1996	AU BR CN EP HU JP 1	9543864 A 4715896 A 9606956 A 1173866 A 0809629 A 9800031 A 1500114 T 9601107 A	14-08-1996 04-09-1996 28-10-1997 18-02-1996 03-12-1997 28-05-1998 06-01-1999 28-08-1996
WO 9736868 A	09-10-1997	AU CN	9649665 A 2290097 A 1215390 A 0891330 A	09-10-1997 22-10-1997 28-04-1997 20-01-1999
US 5719310 A	17-02-1998	AU BR CN DE 5 EP ES JP US	4337853 A 7159994 A 9403768 A 1103642 A 9407726 D 0647637 A 2127859 T 7179450 A 5610122 A	23-03-1995 30-03-1995 16-05-1995 14-06-1995 11-03-1999 12-04-1995 01-05-1999 18-07-1995 11-03-1997 11-05-1995
DE 19649665 A	09-10-1997	CN WO	2290097 A 1215390 A 9736868 A 0891330 A	22-10-1997 28-04-1999 09-10-1997 20-01-1999
DE 4431730 A	10-08-1995	BR CA CN DE 5 EP ES JP US US	1157095 A 9500475 A 2141923 A 1110680 A 9501802 D 0668267 A 2114238 T 7252222 A 5622917 A 5847211 A 9501006 A	17-08-1995 27-02-1996 10-08-1995 25-10-1995 14-05-1998 23-08-1995 16-05-1998 03-10-1995 22-04-1997 08-12-1998 11-10-1995
DE 19543864 A	14-08-1996	BR CN WO EP HU JP 1	4715896 A 9606956 A 1173866 A 9625395 A 0809629 A 9800031 A 1500114 T 9601107 A	04-09-1996 28-10-1997 18-02-1998 22-08-1996 03-12-1997 28-05-1998 06-01-1999 28-08-1996
EP 0442077 A	21-08-1991		4004496 A 59009858 D 4211056 A	22-08-1991 14-12-1995 03-08-1992
WO 9620196 · A	04-07-1996	DE 1 AU BR	19540736 A 4342096 A 9510256 A	27-06-1996 19-07-1996 04-11-1997

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inti icnales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01787

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9620196	A		CA	2208375 A	04-07-1996
	••		CN	1175257 A	04-03-1996
			EP	0799228 A	08-10-1997
			HU	77880 A	28-09-1998
			JP	10511366 T	04-11-1998
			PL	322741 A	16-02-1998
			US	5830825 A	03-11-1998
			ZA	9510888 A	24-06-1996
EP 0521334	A	07-01-1993	DE	4121365 A	14-01-1993
			CA	2072280 A	29-12-1992
			DE	59209490 D	15-10-1998
			ES	2120424 T	01-11-1998
			JP	5221971 A	31-08-1993
			MX	9203644 A	01-11-1993
			US	5589469 A	31-12-1996
			US	5616536 A	01-04-1997
WO 9714667	Α	24-04-1997	DE	19538218 A	17-04-1997
			ΑU	707451 B	08-07-1999
			ΑU	7283796 A	07-05-1997
			EP	0854852 A	29-07-1998
			PL	326224 A	31-08-1998
US 4613617	Α	23-09-1986	KEII		